ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 JUIN 1908.

PRÉSIDENCE DE M. H. BECQUEREL.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation aux dérivées partielles relative à une surface fermée.* Note de M. **Émile Picard**.

1. On a souvent considéré, depuis Beltrami et Klein, des équations aux dérivées partielles dont on envisage les intégrales sur une surface fermée tout entière. Particulièrement intéressante est l'équation

$$\Delta U = c\sqrt{EG - F^2}\, U \tag{1}$$

pour une surface dont l'élément est représenté par

$$ds^2 = E\,du^2 + 2F\,du\,dv + G\,dv^2,$$

et où ΔU représente l'invariant de Beltrami

$$\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{G\dfrac{\partial U}{\partial u} - F\dfrac{\partial U}{\partial v}}{\sqrt{EG - F^2}}\right) + \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{-F\dfrac{\partial U}{\partial u} + E\dfrac{\partial U}{\partial v}}{\sqrt{EG - F^2}}\right).$$

On désigne enfin par c une fonction positive du point sur la surface. Cette équation correspond à l'équilibre calorifique d'une surface fermée rayonnant au dehors, quand on suppose la température extérieure égale à zéro. Dans ces conditions, on peut regarder comme évidente au point de vue physique l'existence d'une solution de l'équation (1), uniforme et continue sur la surface, sauf en un point qui correspond à une source, avec un flux donné;

cette existence peut d'ailleurs s'établir d'une manière purement analytique, comme je l'ai fait autrefois [1]. En supposant le flux égal à 2π, et en désignant par (u', v') le point singulier, nous désignerons cette solution par

$$U(u, v;\ u', v'). \tag{2}$$

On voit aisément que U est symétrique par rapport à (u, v) et (u', v').

L'étude de l'équation (1) et de quelques équations qui s'en déduisent, comme celle de beaucoup d'autres problèmes analogues, est devenue particulièrement simple depuis les travaux de Fredholm sur une certaine équation fonctionnelle. Ayant eu récemment l'occasion d'étudier ces questions dans mon cours, j'indiquerai sous quelle forme j'ai présenté leur solution.

2. Au lieu de l'équation (1), envisageons l'équation avec le paramètre λ

$$\Delta V = \lambda c \sqrt{EG - F^2}\, V, \tag{3}$$

et cherchons s'il existe une intégrale V de cette équation partout continue sur la surface. J'envisage à cet effet une autre équation de la forme (1)

$$\Delta U = c_1 \sqrt{EG - F^2}\, U, \tag{4}$$

mais où c_1 est une fonction positive sur la surface, qui peut être différente de c. Soit $U(u, v;\ u', v')$ la solution analogue à (2) et relative à l'équation (4).

On montre sans peine, en appliquant la formule de Green étendue à une surface fermée quelconque rendue simplement connexe comme dans la théorie des surfaces de Riemann, que V satisfait à l'équation fonctionnelle

$$2\pi V(u', v') + \iint (\lambda c - c_1)\, U(u, v;\ u', v')\, V(u, v)\, d\sigma = 0, \tag{5}$$

où $d\sigma$ est l'élément de surface $\sqrt{EG - F^2}\, du\, dv$. D'ailleurs, au point de vue de la recherche des fonctions V partout continues, l'équation (5) est équivalente à l'équation (3).

Le plus simple, au moins théoriquement, est de prendre $c_1 = c$, et l'on a alors une équation de Fredholm

$$2\pi V(u', v') + (\lambda - 1) \iint c(u, v)\, U(u, v;\ u', v')\, V(u, v)\, d\sigma = 0,$$

équation d'un type très simple, à cause de la symétrie de la fonction U.

---

[1] *Sur l'équilibre calorifique d'une surface fermée rayonnant au dehors* (*Comptes rendus*, 5 juin 1900).

Pour λ quelconque, l'équation précédente n'a d'autre solution que $V = 0$; mais *il y a une infinité de valeurs singulières réelles et négatives*, pour lesquelles il y aura d'autres solutions, et pour lesquelles, par suite, l'équation (3) aura une ou plusieurs solutions continues sur toute la surface et non identiquement nulles ($\lambda = 0$ est une valeur singulière).

3. Désignons par λ_0 une valeur singulière, pour laquelle l'équation (3) ait ν solutions linéairement indépendantes

$$V_1(u, v), \quad V_2(u, v), \quad \ldots, \quad V_\nu(u, v).$$

Prenons l'équation en H,

$$\Delta H = \lambda_0 c \sqrt{EG - F^2}\, H + \varphi(u, v) \sqrt{EG - F^2}. \tag{6}$$

Si φ est une fonction continue prise arbitrairement, l'équation précédente *n'admettra pas pour* H *de solution continue sur toute la surface*. La condition nécessaire et suffisante pour qu'il en soit ainsi s'exprime par les égalités

$$\iint V_i(u, v)\, \varphi(u, v)\, d\sigma = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, \nu).$$

On peut l'établir en remplaçant l'équation (6) par une équation de Fredholm avec second membre, avec valeur singulière pour le paramètre, et en écrivant les conditions pour que cette équation ait une solution. Ceci est facile, car les solutions de l'équation *associée* figurant dans ces conditions sont

$$c(u, v)\, V_i(u, v) \qquad (i = 1, 2, \ldots, \nu).$$

4. Le résultat précédent permet de traiter une question relative aux intégrales de l'équation

$$\Delta W = \lambda c \sqrt{EG - F^2}\, W$$

ayant un certain nombre de points singuliers logarithmiques (du type des sources de chaleur). Si λ n'est pas une valeur singulière, les points singuliers et les coefficients relatifs au flux qui leur correspondent *peuvent être quelconques*. Mais soit λ_0 une valeur singulière. Les conditions nécessaires et suffisantes pour que l'équation

$$\Delta W = \lambda_0 c \sqrt{EG - F^2}\, W \tag{7}$$

admette une intégrale ayant les points singuliers

$$(a_1, b_1), \quad (a_2, b_2), \quad \ldots, \quad (a_n, b_n)$$

avec les coefficients correspondants

$$A_1, \quad A_2, \quad \ldots, \quad A_n$$

s'expriment par les ν relations

$$A_1 V_i(a_1, b_1) + A_2 V_i(a_2, b_2) + \ldots + A_n V_i(a_n, b_n) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, \nu),$$

les V_i correspondant, bien entendu, comme dans le paragraphe précédent, à la valeur singulière λ_0.

En particulier, pour la solution $\lambda_0 = 0$, on a $\nu = 1$ et V se réduit à une constante; d'où la condition connue

$$A_1 + A_2 + \ldots + A_n = 0,$$

qui exprime que le flux total de chaleur est nul, l'équation (7) se réduisant alors à l'équilibre de température sans rayonnement extérieur.

5. L'application la plus simple est relative à la sphère de rayon *un*, en prenant $c = 1$. L'équation (3) est alors

$$\cos\theta \frac{\partial V}{\partial \theta} + \sin\theta \frac{\partial^2 V}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2 V}{\partial \psi^2} = \lambda \sin\theta V, \tag{8}$$

en se servant des coordonnées polaires θ et ψ sur la sphère, et l'on a depuis longtemps remarqué que pour

$$\lambda = -n(n+1) \qquad (n \text{ entier positif})$$

elle se confondait avec l'équation relative aux fonctions Y_n de Laplace. On peut voir qu'il n'y a pas d'autres valeurs singulières de λ en envisageant une fonction $V(\theta, \psi)$ uniforme et continue sur la sphère et satisfaisant à l'équation (8) pour $\lambda = \lambda_0$, et la fonction harmonique dans la sphère prenant ces valeurs sur la sphère. La formule de Poisson montre aisément que, si λ_0 n'est pas de la forme $-n(n+1)$, cette fonction harmonique sera identiquement nulle, et par suite aussi $V(\theta, \psi)$. Des considérations analogues montrent d'ailleurs que, si λ_0 a la forme indiquée, l'équation différentielle n'aura d'autres solutions uniformes et continues linéairement indépendantes que les $2n+1$ fonctions Y_n de Laplace correspondant à cette valeur de n.

Le cas du tore est à examiner après celui de la sphère. Je ne sais si le problème qui nous occupe a été approfondi dans ce cas. En désignant par r le rayon du cercle méridien et R la distance de son centre à l'axe, l'équation est ici

$$\frac{1}{r}(R - r\cos\varphi)^2 \frac{\partial^2 V}{\partial \varphi^2} + \sin\varphi (R - r\cos\varphi) \frac{\partial V}{\partial \varphi} + r \frac{\partial^2 V}{\partial \psi^2} = \lambda (R - r\cos\varphi) r V,$$

en désignant par φ et ψ deux angles dont la signification est immédiate, et qui varient de o à 2π. Les valeurs singulières λ_0 sont celles pour lesquelles l'équation précédente admet une solution continue de période 2π par rapport à φ et à ψ; il est vraisemblable que le produit $\lambda_0 r$ est une transcendante assez simple du quotient $\frac{R}{r}$.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Recherches sur la rotation et l'éclat des diverses couches atmosphériques du Soleil.* Note de M. **H. Deslandres**.

La rotation et l'éclat des couches atmosphériques solaires sont étudiées actuellement dans plusieurs observatoires ; à Meudon, la recherche est poursuivie, autant que le permet la situation actuelle de l'établissement qui est en voie de réorganisation et n'a pas un personnel et un budget suffisants. Les méthodes employées diffèrent d'ailleurs de celles usitées à l'étranger; elles ont ceci de particulier qu'elles donnent un résultat basé non sur des régions limitées du Soleil, mais sur l'ensemble de l'astre. De plus, elles sont applicables avec des moyens relativement simples; l'objectif astronomique qui fournit une image réelle du Soleil est supprimé ou est très petit et réduit à une ouverture de quelques millimètres.

Dans ces dernières années, l'étude de la rotation a été faite par la méthode spectrale de Duner, maintenant devenue classique, qui juxtapose les spectres de points diamétralement opposés du bord et mesure leur déplacement avec des raies noires fines et nettes. Duner s'est servi de deux raies rouges du fer; il a confirmé en 1887 le ralentissement de la vitesse de rotation que le mouvement des taches a fait connaître de l'équateur au parallèle de 40°, et a pu l'étendre jusqu'au parallèle de 75°-80°. Les vitesses de Duner sont légèrement plus faibles que celles données par les taches. Les deux méthodes, il est vrai, se rapportent à des couches différentes du Soleil qui sont la surface même de l'astre et la vapeur de fer placée au-dessus dans la partie basse de l'atmosphère, appelée *couche renversante*.

La même méthode est appliquée depuis 1901 par Halm, d'Édimbourg, qui annonce une variation continue des vitesses au cours de la période solaire, surtout près des pôles, et un déplacement spécial des raies dû à la pression. Elle est adoptée aussi en 1907 au mont Wilson, par Adams, qui utilise la plaque photographique et vingt raies bleues de la couche renversante. Pour certaines raies, la vitesse de rotation est inférieure à la normale,

ce qui déjà avait été annoncé par Jewell. En 1908, les raies de l'hydrogène, qui correspondent vraisemblablement à des couches plus hautes, lui donnent un résultat différent : les vitesses sont au contraire plus grandes à l'équateur, et le ralentissement est plus faible vers les pôles. Ce dernier fait a été confirmé par Hale, avec les images monochromatiques de l'hydrogène données par son grand spectrohéliographe. Tel est l'état de la question.

Il convient évidemment d'étudier à ce point de vue toutes les raies solaires, comme l'a demandé Campbell en 1905. J'ai employé seulement une autre méthode qui assure une vérification utile et offre d'ailleurs ses avantages. C'est la méthode de l'inclinaison indiquée par moi en 1895 pour la reconnaissance de la rotation dans les planètes. Je l'ai appliquée successivement aux planètes Jupiter et Saturne, à la couronne solaire des éclipses avec un grand spectroscope fixe, puis en 1902 aux planètes Jupiter, Uranus et Neptune avec un petit spectroscope mobile autour de l'axe de son collimateur.

Si l'on projette une petite image de l'astre sur la fente du spectroscope et si l'astre tourne comme un corps solide, les diverses parties de la raie spectrale s'inclinent du même angle, les conditions étant les meilleures, lorsque l'axe de rotation de l'astre est perpendiculaire au rayon visuel et lorsque la fente contient le diamètre équatorial. La mesure de l'angle d'inclinaison donne la vitesse de rotation; or elle s'appuie, non sur deux points extrêmes d'un diamètre, comme dans la méthode de Duner, mais sur la partie centrale et le diamètre entier. La méthode de l'inclinaison, qui repose sur une base expérimentale différente, est *a priori* digne d'attention. D'ailleurs, sur le Soleil, l'absorption impliquée par la raie noire est plus facile à interpréter au centre, où les couches successives sont traversées normalement, dans les mêmes conditions. Au bord, les couches inférieures ont une action prédominante qui, de plus, est variable pour deux points très voisins de l'astre.

Dans les recherches de 1902 citées plus haut, faites sur Jupiter avec un petit spectroscope mobile, qui, en raison de sa petitesse, était exempt de flexion, on juxtaposait au spectre de la planète un second spectre photographié après que l'appareil avait été tourné de 180°. Les inclinaisons des deux spectres étant inverses, l'angle d'inclinaison est doublé et aussi la précision de la mesure (voir la Note des *Comptes rendus*, t. CXXXV, p. 228, et les dessins annexes; voir aussi le dessin ci-après). Cette disposition heureuse n'a pas été employée pour Uranus, qui exige une pose déjà trop longue pour un seul spectre; mais elle est évidemment applicable au Soleil, même lorsque la dispersion est forte. Il est seulement difficile de faire tourner le

spectroscope qui a de grandes dimensions; mais on peut le laisser fixe et faire tourner à sa place l'image solaire sur la fente en interposant un prisme à réversion. Ce prisme, comme on sait, a une section triangulaire avec deux côtés égaux; le troisième côté, appelé *base*, est parallèle à l'axe du faisceau lumineux; et le prisme entier tourne autour de cet axe, en imposant au faisceau une rotation double de la sienne. Il a déjà été appliqué dans le même but au Soleil par Zöllner en 1871 et Thollon en 1885 ([1]).

La disposition générale adoptée est la suivante ([2]) : le spectroscope, aussi dispersif que possible, est à réseau et employé dans le troisième et le quatrième ordre avec des chambres longues de $2^{m},50$ et $3^{m},50$. Le faisceau solaire, réfléchi par un cœlostat et large au plus de 2^{cm}, traverse le prisme à réversion, puis un petit objectif de projection dont la distance focale a varié de 7^{cm} à 20^{cm}, et qui est porté par une double coulisse dont les mouvements sont parallèles et perpendiculaires à la fente. La netteté de l'image solaire sur la fente n'est pas diminuée par le prisme, puisque les rayons qui le traversent sont parallèles et non convergents; s'il est bien construit et bien réglé, l'image reste nette tout en tournant et maintient son centre fixe sur la fente.

On place le prisme à réversion dans une des deux positions où le diamètre équatorial est parallèle à la fente, et l'on fait une première épreuve du spectre, puis une seconde, mais après avoir tourné le prisme de 90° et l'image du Soleil de 180°, en maintenant le même parallèle sur la fente. Cette dernière condition et la juxtaposition des deux spectres sont assurées par les deux coulisses. En fait, la double épreuve s'applique au diamètre équatorial ou à un seul des parallèles Nord ou Sud ([3]).

On a donné plus rarement une autre orientation au Soleil sur la fente,

---

([1]) L'angle du prisme qui est l'angle des côtés égaux doit être grand, sinon les parties voisines de la base sont seules utilisables, et la réflexion totale est très rasante. Lorsque l'angle est de 90°, on a le prisme à réflexion totale, employé souvent comme prisme à réversion. L'angle le plus favorable est voisin de 120°, ou moins lorsque les faisceaux qui traversent le prisme ne sont pas convergents.

([2]) Une disposition analogue a été conçue indépendamment par M. Bosler, astronome à l'Observatoire, et appliquée par lui à la grande lunette pour l'étude de la rotation de la planète Vénus.

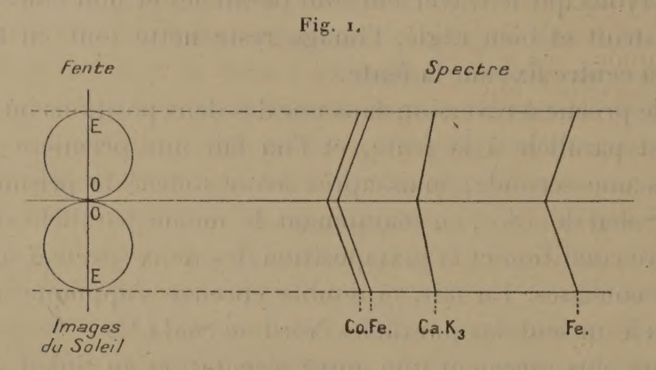
([3]) La latitude des parallèles est déterminée avec une lunette auxiliaire, munie d'un micromètre, qui vise la fente. On mesure la distance de la fente au centre de l'image avec le micromètre ou avec les coulisses. La hauteur du spectre donne aussi une mesure de la latitude.

comme dans la méthode de Duner, qui juxtapose les spectres des deux hémisphères; car la partie isolée par la fente ne tourne plus comme un corps solide, et la méthode perd en partie ses avantages.

Les recherches, faites avec l'aide de MM. d'Azambuja et Burson, ont porté principalement sur la partie violette du spectre, qui comprend les raies H et K du calcium. Ces raies, qui sont les plus larges du spectre, sont les seules à offrir un triple renversement bien net, qui annonce trois couches distinctes superposées; avec les raies de l'hydrogène, ce renversement est seulement partiel. Pour ces raisons, les petites composantes centrales H_3 et K_3 sont probablement les plus favorables pour l'étude des mouvements dans la chromosphère supérieure; au bord solaire extérieur, elles sont plus hautes que toutes les raies de l'hydrogène.

Sur les épreuves, les inclinaisons de la raie K_3 ont été d'abord simplement comparées aux inclinaisons de raies fines voisines de la couche renversante, qui sont d'un côté la raie du fer λ 3930,45 et de l'autre un doublet du

Fig. 1.



fer et du cobalt λ 3935,96 et λ 3936,12. Les mesures absolues des inclinaisons et des vitesses, qui exigent un appareil spécial encore en préparation, seront publiées plus tard; *a priori,* elles peuvent être au moins aussi exactes que celles des autres méthodes, surtout si l'on remarque que le retournement de l'image double l'angle à mesurer.

D'ailleurs les inclinaisons augmentent lorsque le diamètre de l'image diminue; et si, comme dans le cas présent, il est suffisamment petit, les inclinaisons et leurs différences sautent aux yeux, sans qu'il soit nécessaire de les mesurer sous un réticule. Cet examen rapide est seulement qualitatif, mais, comme il est différentiel, il a une réelle valeur.

Or les inclinaisons de K_3 sont parfois, à première vue, différentes de celles du fer et du cobalt; le 18 mai, en particulier, sur le diamètre équa-

torial, elles étaient manifestement plus faibles, comme le montre la figure ci-contre, où les inclinaisons et leurs différences sont agrandies à dessein. Les vitesses de rotation de cette couche élevée étaient notablement plus faibles que dans la couche renversante, ce qui est contraire au résultat obtenu par Adams avec l'hydrogène.

Plus tard, dans les premiers jours de juin, l'inclinaison de K_3 à l'équateur était à peu près la même que celle du fer et du cobalt. Sur les parallèles, d'autre part, dans cette période, les inclinaisons de K_3 sont parfois aussi différentes en plus ou en moins, celles en plus étant dominantes aux latitudes élevées; de plus, dans les deux hémisphères, les différences ne sont pas toujours les mêmes.

On est ainsi conduit à penser que les couches supérieures ont des variations de vitesse de rotation qui sont parfois notables et même différentes pour les deux hémisphères, dans l'intervalle de quelques jours et de quelques semaines. Les variations doivent être en effet plus grandes quand on s'élève davantage, et j'ai déjà noté, en 1893, que, au bord solaire, les vitesses radiales des protubérances, qui s'ajoutent ou se retranchent à la vitesse de rotation, augmentent avec la hauteur dans l'atmosphère. D'ailleurs les taches, qu'on considère comme liées à la surface, ont, sur un même parallèle et dans une même année, des différences sensibles dans leur déplacement sur le disque, et l'on sait que les vitesses publiées ne sont que des moyennes. De plus, les variations de toutes ces couches ont entre elles, très probablement, un lien étroit qui est à déterminer.

Il faudra naturellement poursuivre ces recherches pendant un temps très long pour arriver à des conclusions définitives; de toute façon, les premiers résultats font ressortir les avantages particuliers de la méthode de l'inclinaison, qui s'appuie sur la partie centrale du Soleil, et qui exige seulement un spectroscope puissant; les appareils astronomiques coûteux ne lui sont plus nécessaires, et elle peut être abordée avec le Soleil aussi bien dans un laboratoire de Physique que dans un observatoire.

Recherches sur l'éclat moyen de la chromosphère. — La variation de l'éclat moyen de la chromosphère au cours d'une période solaire a déjà été reconnue comme très probable par l'examen des nombreuses photographies de la chromosphère que j'ai obtenues, depuis 1893, avec la raie K_2. Récemment, au Congrès des recherches solaires de 1907, MM. Norman Lockyer et Hale ont soulevé la question, et ont annoncé l'emploi de méthodes perfectionnées pour relever le nombre et l'éclat des flocculi sur les épreuves des jours successifs. Pour donner à ces recherches une base plus solide, j'ai proposé de

comparer directement à intervalles réguliers les intensités de la chromosphère et de la photosphère, et de la façon suivante : on juxtapose sur la même plaque deux épreuves monochromatiques du Soleil faites avec la raie K_2 et un intervalle brillant du spectre, toujours le même, et l'on mesure ensuite les opacités moyennes des deux épreuves.

J'ai fait quelques essais dans ce sens, et je les ai abandonnés; car on peut arriver au résultat par des moyens beaucoup plus simples, par l'étude détaillée du spectre de la lumière générale du Soleil. Ce spectre est celui que donnerait le Soleil, s'il était aussi éloigné que les étoiles; il s'obtient aisément en envoyant le rayonnement solaire sur la fente du spectroscope, sans interposer aucun objectif. Lorsque la dispersion est forte, il contient, comme je l'ai montré en 1892, les raies K_2 et K_3, qui représentent les éclats moyens des chromosphères basses et supérieures. Il suffit donc de les comparer avec un microphotomètre à de petites portions du même spectre, toujours les mêmes, choisies dans la raie K_1 et dans un intervalle brillant entre deux raies noires [1].

Ce spectre de la lumière générale n'exige pas d'objectif; il peut même, semble-t-il, être photographié lorsque le Soleil est caché par les nuages, avec la lumière diffuse de notre ciel, à condition toutefois que cette lumière ne soit pas due, pour une part notable, à une phosphorescence déterminée par les rayons solaires ultra-violets. Même la comparaison avec le microphotomètre des spectres du Soleil et de la lumière diffuse permettrait de déceler et de doser cette phosphorescence supposée, et je signale en passant cette recherche accessoire qui n'est pas sans intérêt.

Cependant les raies K_2 et K_3 ont sur le disque de grandes différences d'intensité et de largeur, par exemple au centre et au bord, et qui importent dans l'étude du pouvoir absorbant de l'atmosphère; les différences sont parfois aussi notables entre les deux hémisphères, entre les régions de l'équateur et des pôles. Pour les relever dans leur ensemble, j'emploie la combinaison suivante de deux objectifs, placés devant le spectroscope de la lumière générale. Un premier objectif, qui peut avoir une petite ouverture, donne une image de l'astre large de 1^{cm} à 2^{cm}, et le second objectif est disposé de manière à donner sur la fente l'image du premier. Il suffit d'avoir dans le plan de l'image solaire des diaphragmes divers qui arrê-

(1) Ce spectre de la lumière générale doit être très dispersé et, de plus, ne pas contenir de lumière étrangère (diffuse par exemple). La première condition réduit beaucoup l'application de la méthode aux étoiles.

tent soit le centre, soit les bords, soit toute autre portion du disque, pour avoir le spectre moyen des parties restantes. La juxtaposition et la comparaison de ces spectres moyens donne lieu à des remarques intéressantes.

En résumé, tous ces dispositifs très simples permettent de suivre aisément les variations de vitesse et d'éclat des couches atmosphériques principales.

PALÉONTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les organes et le mode de végétation des Névroptéridées et autres Ptéridospermes.* Note de M. **Grand'Eury**.

A l'association singulière, dans ces plantes fossiles, de graines à des feuilles qu'on ne sait distinguer de celles des Fougères, correspondent, tout au moins dans les *Odontopteris*, *Nevropteris*, *Linopteris*, *Alethopteris*, des organes et un mode de végétation particuliers que, ne connaissant pas dans les plantes vivantes, je me propose de décrire sommairement; j'appliquerai ensuite leurs caractères les plus constants à la reconnaissance d'autres Ptéridospermes dont on ignore les graines.

Dans ces fossiles, les organes dominant par la quantité sont les *Aulacopteris* ([1]), ou longs et larges stipes rameux réduits à l'état fossile, après la destruction des tissus internes de *Myeloxylon*, à leur écorce mince aussi régulièrement striée que les feuilles de Cordaïtes. Ceux des *Odontopteris* et *Nevropteris* sont souvent encombrés d'un abondant chevelu de radicelles déliées entremêlées aquatiques, sortant par faisceaux des stipes. Ceux-ci, ronds, épais à la base de $0^{m},10$ à $0^{m},15$, s'adaptent parfaitement à des souches plates étranges, que je crois pouvoir interpréter comme des tiges naines très surbaissées, portant en saillie, en nombre variable, des tronçons d'*Aulacopteris*. Ces souches, larges de $0^{m},50$ à $0^{m},75$, sont appliquées sur le sol fossile de végétation par une surface verruqueuse, et lui sont fixées par des racines souterraines grêles à radicelles pinnées. Les racines issues de la face inférieure de la souche étant peu nombreuses et peu profondes, la plante en se développant a poussé, pour pourvoir à leur insuffisance, des branches souterraines radicantes rameuses non striées, et, pour se fixer au sol, de curieux crampons de nature également stipale. Et, comme parmi les milliers de tiges debout enracinées des forêts fossiles, il ne s'élève de ces souches ni tiges, ni stipes, ces derniers mutilés étant plutôt couchés, il est à présumer que, comme des plantes de marais, les Névroptéridées

([1]) *Flore carbonifère*, p. 122.

ont vécu le pied dans l'eau, fixé au sol de fond par les racines souterraines et les organes supplémentaires ci-dessus notés.

Certaines souches se sont agrandies jusqu'à atteindre une longueur de 2^m et plus, et l'on voit, dans ce cas, que les tiges étalées qu'elles représentent se sont également allongées. Dans les mêmes dépendances se trouvent d'autres organes d'extension, sinon de propagation, savoir : 1° des *Aulacopteris* ordinaires fixés par des crampons, qui ont au moins élargi l'aire d'occupation des plantes envahissantes qu'étaient les *Nevropteris* et *Odontopteris;* 2° des *Aulacopteris* particuliers, rampants, à surface inférieure non striée, ramifiés par-dessus, que des bandes vasculaires incluses rapprochent des *Medullosa ;* et 3° çà et là quelques touffes surbordonnées de stipes enracinées. Il reste à mieux connaître les relations de ces parties qui, étant de taille à ne pouvoir être collectionnées, ont été dessinées.

Dans des espaces plus restreints, j'ai trouvé, en rapport avec un fouillis de racines entre-croisées, un ensemble assez complet de petites souches moins plates et de tiges traçantes, que les stipes, feuilles et graines associés relient au *Linopteris Brongniarti* Gut.; les stipes, triés comme les autres, s'en distinguent par des ponctuations épineuses.

L'*Alethopteris Grandini* Br. par ses tiges fournit une donnée qui, en légitimant les aperçus qui précèdent, touchant la nature des souches de Névroptéridées, me permettra de ranger d'autres Fougères dans le vaste groupe des Ptéridospermes. Cette espèce, abondamment répandue dans la Loire, y occupe des stations où sont rassemblés, de préférence au-dessus de ses souches, tous ses organes, y compris ses graines, les *Pachytesta*. En faisant découvrir quelques-uns de ces gisements, j'ai remarqué, mêlées aux stipes, de grosses tiges représentées par une mince écorce striée, aplatie, large de $0^m,30$ à $0^m,40$, portant tout autour des branches inégales, de $0^m,10$ à $0^m,20$, non caduques, où passent les stries de la tige; il y a des portions de tiges de 5^m et plus de longueur, et des branches rameuses de plusieurs mètres; certaines tiges peu branchées ressemblent à des stipes; ceux-ci d'ailleurs émettent souvent, à la base sans doute, des rameaux en dehors de tout plan de symétrie. Toutefois, les tiges sont striées plus particulièrement comme le *Colpoxylon Æduense* Br., duquel les rapprochent, génériquement, les bandes vasculaires conservées dans l'une de ces tiges sidérifiées. Les stipes ont pour structure les *Myelopteris* de Grand'Croix décrits par B. Renault. Les souches, larges de 1^m et plus, sont fixées par des racines diffuses, des crampons et des branches souterraines radicantes; elles sont, en outre, entourées d'organes flottants dont la destination est inconnue.

Et, chose remarquable, dans leur voisinage immédiat, rampent des tiges de même nature qui paraissent bien avoir propagé au loin la plante, car sur leur parcours sont enracinées des touffes de stipes très rameux. Connu ainsi en entier à grands traits, l'*Alethopteris Grandini*, par la structure de ses principaux organes, par son mode de propagation par stolons, combiné (ce qui aujourd'hui ne va pas ensemble) à l'organisation cycadéenne de ses tiges et graines, par l'apparence que ses tiges et stipes à tissus mous n'ont pas augmenté en diamètre, cette plante fossile au port néanmoins gigantesque et aux puissantes ramures, est une des plus originales du terrain houiller supérieur où elle forme de nombreux lits de charbon.

Or, les *Palæopteris* du Culm, les *Archæopteris* dévoniens, dont le feuillage n'est pas étranger aux Névroptéridées, ont été figurés [1] avec des tiges et stipes si analogues à ceux de cet *Alethopteris* que, sans doute aussi, ils ont porté des graines, le caractère tiré de ses tiges ayant été retrouvé jusque chez les *Sphenopteris* à graines de Bretagne, sur les empreintes de leurs minces tiges de $0^m,04$ à $0^m,05$ portant, non des cicatrices de pétioles tombés, mais insérées tout autour des branches inégales non caduques où passe la texture maillée des tiges.

De plus, le *Sphenopteris trifoliata*, par exemple, ayant de gros stipes striés, pourrait bien aussi faire partie des Ptéridospermes, un hasard heureux me l'ayant fait rencontrer dernièrement avec les *Sphen. latifolia, Schillingsi*, *Mariopteris muricata*, quatre espèces auxquelles étaient intimement associées et en partie connexes de nombreuses graines, toutes très petites, de quatre sortes différentes (dont deux s'éloignent de toutes les formes connues) qui paraissaient bien leur appartenir.

Il n'y a pas jusqu'aux plantes féliciformes, les premières apparues sur la Terre, qui ne semblent avoir produit des graines, car dans le Dévonien moyen de l'Oural, près de Pachia, à Serguievsk, à Troïtsk, j'ai rencontré, non sans en être très surpris, au milieu d'une florule très pauvre limitée à quelques maigres *Lepidodendron*, et à des squelettes de feuilles rappelant les *Aulacophycus*, les *Psilophyton*, des menues graines, et des capsules ou anthères pédicellées comme celles des *Palæopteris*, qui, les unes et les autres, ne peuvent provenir que de ces derniers fossiles.

On sait que d'autres Fougères paléozoïques, abondantes et variées, se sont aussi reproduites par graines.

---

(1) Voir *Caulopteris Peachii* dans *Quart. Journal*, t. XV, p. 408; *Rhizomopteris Nordenskiöldi* dans *F. Flora d. Bären Inseln*, 1902, *Pl. V, fig. 4*, p. 10; et les *Stipes, Pl. V*, 1894, dans *F. Flora d. Polarländer, Arktische Zone*.

On sait moins que ces plantes se signalent par l'extrême diversité de leurs graines, dont les formes sont plus variées que les feuilles. A l'appui de ce dire mis en avant en 1905 ([1]) et soutenu en 1906, il a encore été découvert depuis 1 an, à Saint-Étienne, des graines à quatre ailes, polygones à neuf pans égaux, et diverses autres non moins disparates; un nouveau type de graines s'est ajouté à ceux déjà rapportés aux *Nevropteris* de l'étage stéphanien où le genre, devenu hétérogène, comprend autant de sortes de graines que d'espèces isolées de feuilles; j'ai même vérifié, dans la Loire et le Pas-de-Calais, que les espèces affines, mais qui se suivent dans le temps, *Linopteris Brongniarti* et *sub-Brongniarti*, ont des graines fort différentes. Toutes mes constatations tendent ainsi à établir que les Ptéridospermes, aux organes de végétation extérieurement peu différenciés, possèdent des types de graines plus diversement variés que les frondes, et des types de formes aussi différentes que les genres de graines silicifiées créés par Ad. Brongniart, comme en témoignent, du reste, les graines et feuilles recueillies depuis longtemps dans les emprunts de remblais pour mine les mieux et les plus complètement explorés.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la neuvième campagne de la* Princesse-Alice. Note de S. A. S. le Prince de Monaco.

Ma quatrième campagne aux régions arctiques, poursuivie en 1907, avait pour but de compléter les travaux entrepris dans les trois précédentes, au point de vue hydrographique, géographique et météorologique.

Partie du Havre le 16 juin 1907, la *Princesse-Alice* y est rentrée le 12 septembre. Comme l'année précédente, un bateau à vapeur de 75 tonneaux, le *Quedfjord*, me servait d'auxiliaire, et plusieurs savants et officiers m'accompagnaient pour l'exécution du travail scientifique : le Dr J. Richard, zoologiste; le lieutenant de vaisseau Bourée pour l'Océanographie ainsi que le capitaine de frégate d'Arodes; le professeur Hergesell pour la Météorologie. M. Tinayre, artiste peintre, fixait sur ses toiles les principaux traits de la région et le docteur Louët, médecin militaire, était chargé du service sanitaire. Un groupe d'explorateurs terrestres norvégiens était formé par le capitaine Isachsen, de l'armée norvégienne, le géologue Hoel, Mme Dieset, botaniste, et trois auxiliaires.

Le voyage fut considérablement entravé par la présence, tout à fait anormale pendant l'été, d'un champ de glace répandu sur l'espace compris entre l'île aux Ours, le Spitzberg et la banquise du Groenland. Cette glace, qui venait des régions orientales en doublant le cap sud du Spitzberg,

---

([1]) *Comptes rendus*, 1905, p. 812.

retarda mon arrivée sur la côte Est, en m'obligeant à faire un détour de 180^{km} vers l'Ouest, et elle hâta mon retour par la menace d'un envahissement prématuré, peut-être définitif des baies. Une Carte de ce champ a été établie pour plusieurs moments de la période estivale, au moyen de nos propres constatations et de tous les renseignements obtenus depuis. D'autre part, une brume épaisse, qui s'étendait continuellement au large de la côte, rendait fort difficiles les mouvements du navire en dehors des baies.

Météorologie. — Ne pouvant, pour ce motif, opérer des lancements de ballons-sondes, j'ai néanmoins participé avec des ballons captifs au lancer international convenu pour la période du 22 au 27 juillet; et, dans cette circonstance, la *Princesse-Alice* a pu faire monter ses instruments jusqu'à l'altitude de 3000^{m}, tandis que quatre ballons-pilotes atteignaient 7500^{m}.

Océanographie. — 187 observations de température étaient faites à la surface de la mer par les soins du Dr Richard, et une indication spéciale résultait de ce travail pour les parages de Beeren eiland. Alors que les glaces y abondaient cette année, il fallait se rapprocher beaucoup plus de cette île pour trouver une température aussi basse qu'en 1906, où les glaces manquaient. Ce fait montre que l'oscillation de la limite des eaux polaires, qui se trouve dans cette région, joue un rôle plus important que l'apport momentané et accidentel de glaces, même abondantes, et que ce dernier fait n'est qu'un détail dans le phénomène du mouvement d'ensemble des eaux polaires.

Géographie. — Le capitaine Isachsen, parcourant sans cesse les régions de l'intérieur, a comblé toutes les lacunes laissées par le travail entrepris durant notre campagne de 1906 avec la Photogrammétrie et le théodolite. Maintenant nous possédons les éléments complets d'une Carte détaillée de la région du Spitzberg comprise entre Kingsbay, la baie Smeerenburg et la baie Wood, ainsi que les principales données intéressant la Géologie et la Botanique.

Pendant ce temps, je pratiquais dans les baies Cross, Lilljebook et Möller un complément de sondages nécessaire pour achever l'hydrographie de ces parages, et M. Bourée mesurait une nouvelle série d'angles qui permettait d'en tracer exactement les lignes littorales.

Zoologie. — Les observations zoologiques comprennent surtout des prélèvements journaliers de plankton pendant tout le voyage depuis le moment du départ jusqu'à celui du retour. D'autre part, la présence d'une espèce de morue (*Gadus polaris*) nous a été signalée par des chasseurs de phoques, dans l'Isfjord, coïncidant avec celle, constatée par nous, du capelan : fait

absolument nouveau pour le Spitzberg d'où la morue avait disparu depuis de nombreuses années.

J'ai pu me procurer et rapporter pour le Musée océanographique les fanons complets et en place d'une baleine (*Baleinoptera Sibbaldi*).

Le nombre total des opérations zoologiques a été de 2 chaluts à plateaux, 3 petits chaluts, 5 dragues, 3 haveneaux, 67 filets pélagiques.

Enfin j'ai recueilli plusieurs spécimens vivants du *Canis Lagopus* ou renard bleu, afin d'observer, en essayant d'acclimater cette espèce dans le nord de la France, certaines particularités physiologiques la concernant et qui sont encore mal connues. Pour commencer, les renards susdits, placés à la campagne, dans un parc approprié, sont devenus blancs vers le mois de novembre et maintenant ils reprennent leur poil qualifié bleu cendré.

Physique. — Les frères Lumière, de Lyon, dont le nouveau procédé pour la photographie en couleurs était à peine mis au point, avaient bien voulu, pour le voyage, me livrer quelques douzaines de leurs plaques autochromes. Or un fait remarquable s'est produit avec elles : depuis la latitude de 69°40′ N. environ, jusque vers celle de 79°, la plus haute visitée par nous pendant cette campagne, un voile bleu d'une intensité qui croissait à mesure que nous montions vers le Nord les affectait constamment. Et lors de notre retour vers le Sud, ce phénomène cessa, dans une proportion inverse, de se produire.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'une Commission chargée de dresser une liste de candidats au poste de Secrétaire perpétuel pour les Sciences physiques, vacant par suite du décès de M. *de Lapparent*.

Cette Commission, qui se réunira sous la présidence du Président de l'Académie, doit comprendre six Membres choisis dans la division des Sciences physiques.

MM. **Van Tieghem**, **Gaudry**, **Troost**, **Bouchard**, **Müntz**, **Chatin** réunissent la majorité des suffrages.

CORRESPONDANCE.

M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'Ouvrage suivant :

Leçons sur les théories générales de l'Analyse, t. II, par René Baire.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les formes bilinéaires.* Note de M. DE SÉGUIER, présentée par M. Jordan.

1. α et β étant deux substitutions n-aires dans un champ $\mathfrak{S}$, on peut se proposer de chercher les formes $a = \Sigma a_{ik} x_i y_k$ ($|a| \neq 0$) à coefficients dans $\mathfrak{S}$ telles que $\beta a \bar{\alpha} = a$, $\bar{\alpha}$ étant la transposée de a (le cas $\beta = \bar{\alpha}^{-1}$ fournit toutes les substitutions permutables à α). Pour que a existe, il faut et il suffit que $\beta^{-1} - s\varepsilon$ et $\alpha - s\varepsilon$ (ε étant la matrice unité et s un paramètre) aient les mêmes diviseurs élémentaires.

Supposons que $\mathfrak{S}$ soit le champ $\mathfrak{K}$ des nombres complexes ordinaires. Prenons α et β sous forme canonique. Soient s_1, ... les multiplicateurs de α, t_1, ... ceux de β. Soient $t_1 = s_2^{-1}$, $t_2 = s_3^{-1}$, ..., $t_\varkappa = s_\varkappa^{-1}$, $\varkappa$ étant minimum, et supposons qu'il n'y ait pas d'autres multiplicateurs. Soient m_j le nombre des variables de la j^e suite relative à s_1,

$$m_j \geqq m_{j+1}, \qquad m_1 = m_{q_1} > m_{q_1+1} = m_{q_1+q_2} > \ldots = m_{q_1+\ldots+q_\omega}, \qquad \Sigma_1^h q_i = Q_h.$$

On peut supposer que la j^e suite relative à chaque s_i ou t_i a m_j variables. Après la j^e suite relative à $s_1 (= s)$ plaçons maintenant la j^e relative à s_2, ..., puis la j^e relative à $s_\varkappa$, puis la $(j+1)^e$ relative à s_1, et soit alors x_k^i la k^e variable de la i^e suite; plaçons de même les suites relatives à $t_1 (= t)$, ..., $t_\varkappa$, et soit y_k^i la k^e variable de la i^e de ces suites. Soit

$$a = \Sigma a_{kl}^{ij} x_k^i y_l^j, \qquad A^{ij} = \Sigma_{kl} a_{kl}^{ij} x_k^i y_l^j, \qquad \mathcal{A}_{\rho\sigma} = \Sigma A^{ij}$$
$$(i = Q_{\rho-1} + 1, \ldots, Q_\rho;\ j = Q_{\sigma-1} + 1, \ldots, Q_\sigma);$$
$$A_{\rho\sigma}^{kl} = \Sigma_{ij} a_{kl}^{ij} x_k^i y_l^j \qquad (i = \varkappa Q_{\rho-1} + 1, \ldots, \varkappa Q_\rho;\ j = \varkappa Q_{\sigma-1} + 1, \ldots, Q_\sigma).$$

Pour que a existe, il faut et il suffit que les $|A_{\rho\rho}^{1 m_{Q_\rho}}|$ soient $\neq 0$. A^{ij} peut se ramener à volonté, soit à un *premier type* où la première colonne est nulle sauf le dernier élément égal à 1, soit à un *second type* où la première colonne est composée d'unités (JORDAN, *J. M.*, 1888 et 1905).

2. Astreignons maintenant a à l'une des conditions $\bar{a} = \pm a$, $\bar{a} = \beta a$, $\bar{a} = \dot{a}$ ($\dot{a}$ étant la conjuguée de a), $\bar{a} = \beta \dot{a}$, et supposons que β et α puissent être canonisées par un même changement de variables si $\bar{a} = \pm a$ ou $\bar{a} = \beta a$, par des changements conjugués si $\bar{a} = \dot{a}$ ou $\bar{a} = \beta \dot{a}$. *Les seules nou-*

telles conditions pour l'existence de a sont que $\varkappa = 1$ *ou* 2, *que* $\beta = \alpha$ *si* $\bar{a} = \beta a$, *que* $\beta = \dot{\alpha}$ *si* $\bar{a} = \dot{\beta}\dot{a}$ *et que* q_ρ *soit pair dans les quatre cas suivants :* m_{Q_ρ} *pair avec* $\bar{a} = a$, $st = 1$; m_{Q_ρ} *impair avec* $\bar{a} = -a$, $st = 1$; m_{Q_ρ} *pair avec* $\bar{a} = \alpha a$, $s = 1$; m_{Q_ρ} *impair avec* $\bar{a} = \alpha a$, $s = -1$ (les conditions relatives à $\bar{a} = \pm a$, $\bar{a} = \alpha a$ ont été trouvées tout autrement par Kronecker et M. Frobenius quand $\beta = \alpha$).

Comme $\alpha a \bar{\alpha} = a$ résulte de $\bar{a} = \alpha a$, et $\dot{\alpha} a \bar{\alpha} = a$ de $\bar{a} = \alpha \dot{a}$, on trouve aisément ainsi toutes les solutions a de $\bar{a} = \alpha a$ ou $\bar{a} = \alpha \dot{a}$, même celles où $|a| = 0$, ce qui complète les recherches de M. Voss (*S. A. M.*, t. XXVI, p. 211-272).

3. On peut toujours annuler les $\mathcal{A}_{\rho\sigma}$ où $\rho \neq \sigma$ et, par suite, supposer $\omega = 1$. *Pour* $\bar{a} = \pm a$ *et* $\bar{a} = \dot{a}$ on arrive à des formes réduites analogues à celles de M. Jordan pour $\bar{a} = a$ (*J. M.*, 1888).

Soit $\bar{a} = \alpha a$. *Si* $s = 1$ *avec* $m_1 = 2\mu - 1$, on peut annuler tous les A^{ij} où $i \neq j$ et les a_{kl}^{jj} où k et l sont $< \mu$; la matrice des a_{kl}^{jj} où $k = 1, \ldots, \mu$ et $l = \mu, \ldots, m_1$ se réduit alors au premier type (à un facteur près). *Si* $s = -1$ *et* $m_1 = 2\mu$, on peut annuler les A^{ij} où $i \neq j$ et les a_{kl}^{jj} où $k < \mu$ et $l \leqq \mu$; la matrice des a_{kl}^{jj} où $k = 1, \ldots, \mu$ et $l = \mu + 1, \ldots, m_1$ est alors (à un facteur près) la somme de deux matrices d'ordre μ, l'une du premier, l'autre du second type. *Dans tous les autres cas,* on annulera les A^{ij} où $i \leqq j$ sauf les $A^{2j-1,2j}$ qu'on réduit au premier type : les A^{ij} où $i > j$ sont déterminés par les autres d'après $\bar{a} = \alpha a$.

Si $\bar{a} = \alpha \dot{a}$, on obtient des résultats analogues, en prenant toutefois $a\dot{s}^{\frac{1}{2}}$ pour a lorsque $|s| = 1$.

4. Si $\mathfrak{S}$ est quelconque (je supposerai alors que $\beta = \alpha$ si $\bar{a} = \pm a$ ou $\bar{a} = \beta\alpha$ et que $\beta = \dot{\alpha}$ si $\bar{a} = \dot{a}$ ou $\bar{a} = \dot{\beta}\dot{a}$), *après la réduction d'une forme bilinéaire jouant le rôle de* A_{11}^{1m}, *réduction qui dépend de* $\mathfrak{S}$, *on est toujours ramené à l'un des problèmes précédents dans le champ* $\mathfrak{K}$.

5. Le cas où a est une forme quadratique inaltérée par α, $\mathfrak{S}$ ayant le module 2, se ramène au cas des formes hermitiennes, sauf que celles des conditions $a_{kl}^{jj} = a_{k,l-1}^{jj} + a_{k-1,l}^{jj}$ où figure un élément de la diagonale sont remplacées par d'autres. On voit alors facilement la forme du changement de variables qui canonise a; et la forme que prend α permet d'appliquer de suite le critère de M. Dickson à la démonstration du théorème de M. Jordan (*J. M.*, 1905) sur les substitutions paires, $\mathfrak{S}$ ayant l'ordre 2^K, $K \geqq 1$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'équation aux dérivées partielles des membranes vibrantes.* Note de M. **S. Sanielevici**, présentée par M. E. Picard.

1. On connaît l'intérêt qui s'attache, en Physique mathématique, à l'équation

$$\Delta u + \lambda \mathrm{A}(x, y) u = 0 \qquad \left(\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right). \tag{1}$$

L'un des problèmes fondamentaux qui se posent est d'en chercher *une intégrale continue ainsi que ses dérivées premières dans un domaine fermé simplement connexe* (R) *et s'annulant sur sa frontière* C.

La fonction donnée $\mathrm{A}(x, y)$ étant supposée *positive* dans ce domaine, le problème a été résolu surtout par les recherches de Schwarz et de MM. Picard et Poincaré. Il a été établi que l'intégration de (1) dans les conditions voulues n'est possible que pour une infinité *discontinue* de valeurs positives de λ, les « constantes caractéristiques », qu'on peut trouver par un calcul régulier.

Dans les recherches citées, l'hypothèse $\mathrm{A}(x, y) > 0$ est essentielle. Il n'existe, à ma connaissance, d'autre essai de s'affranchir de cette supposition restrictive que celui de M. Mason (*Journal de Jordan*, 1904), qui, par certaines considérations de minimum, se borne simplement à démontrer l'existence des constantes caractéristiques, sans nous apprendre à les calculer effectivement. Or, en rattachant cette question à la théorie des équations intégrales, j'ai pu éliminer des raisonnements toute hypothèse sur le signe de $\mathrm{A}(x, y)$.

2. Soient $\mathrm{G}(x, y; \xi, \eta)$ la *fonction de Green* attachée au contour C, et $u_0(x, y)$ la fonction harmonique prenant sur C une succession donnée de valeurs; l'intégration de (1) moyennant la condition $u = u_0$ (sur C) est ramenée à l'équation de Fredholm,

$$u(x, y) - \frac{\lambda}{2\pi} \iint_{(\mathrm{R})} \mathrm{G}(x, y; \xi, \eta)\, \mathrm{A}(\xi, \eta)\, u(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = u_0(x, y). \tag{2}$$

L'intégrale cherchée est donc une fonction méromorphe de λ, dont les pôles se trouvent parmi les « constantes caractéristiques » de (1). On démontre aisément que ces constantes sont *réelles* et que les pôles de $u(x, y)$ sont *simples*.

Pour démontrer l'existence effective et en nombre infini des constantes caractéristiques, soit, en mettant en évidence le paramètre,

$$(3)\quad u(x,y;\lambda) = u_0(x,y) + \lambda u_1(x,y) + \lambda^2 u_2(x,y) + \ldots + \lambda^n u_n(x,y) + \ldots.$$

Les fonctions $u_n(x,y)$ se calculent par les formules récurrentes

$$(4)\qquad \Delta u_n + \mathrm{A}(x,y)\,u_{n-1} = 0, \qquad u_n = 0 \text{ sur C} \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

Si nous démontrons que la série (3) est à convergence limitée, l'existence d'au moins une constante caractéristique sera établie. Or, considérons la fonction

$$\Phi_1(\lambda) = \iint_{(\mathrm{R})} \mathrm{A}(x,y)\, u_0(x,y)\, u(x,y;\lambda)\, dx\, dy.$$

Elle est méromorphe et n'admet d'autres pôles que ceux de $u(x,y;\lambda)$. Développons-la autour de $\lambda = 0$:

$$(5)\qquad \Phi(\lambda) = \sum_0^\infty \lambda^n w_n, \qquad w_n = \iint_{\mathrm{R}} \mathrm{A}(x,y)\, u_0(x,y)\, u_n(x,y)\, dx\, dy.$$

La formule

$$w_{2n-1} = \iint_{(\mathrm{R})} \left[\left(\frac{\partial u_n}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial u_n}{\partial y}\right)^2\right] dx\, dy$$

montre que les constantes w à indice impair sont positives; on en conclut, par le procédé de Schwarz, qu'on a

$$\frac{w_3}{w_1} < \frac{w_5}{w_3} < \ldots < \frac{w_{2n+1}}{w_{2n-1}} < \ldots.$$

Ces inégalités prouvent que les séries (5) et (3) sont à convergence limitée.

3. Réciproquement, soient λ_1 la « constante caractéristique » la plus petite en valeur absolue (ou l'une d'elles) et z_i les intégrales correspondantes :

$$\Delta z_i + \lambda_1 \mathrm{A}(x,y)\, z_i = 0, \qquad z_i = 0 \text{ sur C} \qquad (i = 1, 2, \ldots, p).$$

La succession de valeurs le long de C *étant quelconque, les séries* (3) *et* (5) *divergent pour* $|\lambda| > |\lambda_1|$. Il suffit pour cela qu'on n'ait pas

$$\iint_{(\mathrm{R})} \mathrm{A}(x,y)\, z_i(x,y)\, u_0(x,y)\, dx\, dy = 0, \quad \text{c'est-à-dire} \quad \int_{\mathrm{C}} u_0 \frac{dz_i}{dn}\, ds = 0,$$

$\frac{d}{dn}$ désignant la dérivée suivant la normale intérieure à C.

On est ainsi ramené à l'étude de la série (5). Deux circonstances peuvent se présenter :

a. $\frac{w_n}{w_{n-1}}$ tend vers une limite. Il y a alors un seul pôle sur le cercle de convergence de (3) et (5), soit $\lambda = \lambda_1$. Si l'on désigne par $z_1(x, y)$ le coefficient de $\frac{1}{1-\frac{\lambda}{\lambda_1}}$ dans $u(x, y; \lambda)$, on a

$$\frac{1}{\lambda_1} = \lim_{n=\infty} \frac{w_n}{w_{n-1}}, \qquad z_1(x, y) = \lim_{n=\infty} \lambda_1^n u_n(x, y).$$

b. $\frac{w_n}{w_{n-1}}$ ne tend vers aucune limite. Il y a alors deux pôles, λ_1 et $\lambda_2 = -\lambda_1$. Soient $z_1(x, y)$ et $z_2(x, y)$ les coefficients de $\frac{1}{1-\frac{\lambda}{\lambda_1}}$ et $\frac{1}{1-\frac{\lambda}{\lambda_2}}$; on a, dans ce cas,

$$\frac{1}{\lambda_1^2} = \lim_{n=\infty} \frac{w_{2n+1}}{w_{2n-1}}, \qquad z_1 - z_2 = \lim_{n=\infty} \lambda_1^{2n+1} u_{2n+1}, \qquad z_1 + z_2 = \lim_{n=\infty} \lambda_1^{2n} u_{2n}.$$

En retranchant de $u(x, y; \lambda)$ les parties principales relatives à ces pôles, on pourra appliquer de nouveau le mécanisme des constantes de Schwarz et ainsi de suite.

J'ajoute qu'avec des modifications convenables la méthode est applicable aux conditions à la limite $\frac{du}{dn} - ku = 0$ et $\frac{du}{dn} = 0$.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Les flocculi de l'hydrogène photographiés avec les raies* H_α *et* H_δ. Note de M. **G.-A. Hale.**

Nous avons fait des photographies des flocculi de l'hydrogène par tous les temps clairs depuis octobre 1905 avec le télescope Snow et le spectrohéliographe de 5 pieds.

A Yerkes, nous avions trouvé que les raies H_β, H_γ et H_δ donnaient des résultats fort analogues, malgré de légères différences. Au Mont Wilson, on a régulièrement employé H_δ en partie à cause de sa proximité de la raie H du calcium (on peut ainsi utiliser pour les deux raies la même paire de fentes; la différence de courbure de H_δ peut se compenser en sortant légèrement les prismes du minimum de déviation).

En mars 1908, il est devenu possible, au moyen de nouvelles plaques Wallace *Pan-iso,* d'obtenir des clichés du Soleil avec H_α. Nous avons aussitôt

reconnu que les flocculi brillants apparaissaient sur ces clichés à des points où avec H_δ aucun objet correspondant ne se montrait. De plus, les flocculi sombres H_α, tout en s'accordant en général comme position et forme avec ceux de H_δ, sont plus intenses et plus étendus. Parfois cependant de petites régions paraissent sombres avec H_δ qui sont absentes ou plus faibles avec H_α. Ainsi l'hydrogène semble, dans des régions contiguës de la surface solaire, être dans certaines de ces conditions particulières qui produisent les différences d'intensités relatives des raies chez les nébuleuses, les étoiles de Wolf-Rayet et d'autres types spéciaux.

Nous avons ensuite photographié la chromosphère et les protubérances du bord avec les raies H_α et H_δ. Les images données par ces raies concordent étroitement comme forme, mais H_δ ne révèle que les parties les plus brillantes des protubérances.

Les images H_β et H_γ sont d'une intensité intermédiaire, mais elles partagent la faiblesse de H_δ. Par suite de sa grande intensité, H_α donne de meilleures épreuves des protubérances que H et K du calcium.

Beaucoup des flocculi d'hydrogène, quand la rotation solaire les amène au bord du disque, coïncident en position avec les protubérances. Quand on les photographie sur le disque, il n'y a que les portions les plus intenses (les plus basses en général) des protubérances qui soient assez fortes pour paraître sous forme de flocculi brillants ou sombres en lumière H_δ. H_α dépasse tellement cette dernière raie en intensité que même les parties supérieures des protubérances peuvent, par son emploi, être photographiées en projection sur le disque. Elles apparaîtront alors brillantes ou sombres selon que leur température est plus élevée ou plus basse que celle des gaz sous-jacents (en supposant applicable la loi de Kirchhoff et petit l'effet de la diffusion, hypothèses qui peuvent ne pas être justifiées).

Depuis 1903, époque où ont été obtenus les premiers clichés du spectrohéliographe Rumford, nous avons remarqué que les flocculi d'hydrogène H_δ montrent, en général, une finesse de structure que n'ont pas ceux du calcium; on en verra des exemples dans l'*Astrophysical Journal*, Volume XIX, planches X et XII. Les résultats que nous venons de citer montrent que, dans l'atmosphère solaire, la hauteur où des courants et des tourbillons peuvent être photographiés en lumière H_δ doit dépendre de l'intensité de cette raie dans les protubérances. Puisque, en général, H_δ est faible dans la partie supérieure des protubérances, la plupart des courants de nos photographies sont ceux révélés par la structure de la chromosphère supérieure et les parties basses des protubérances.

La facilité avec laquelle les protubérances d'hydrogène peuvent se photographier dans toute leur étendue avec H_α sur le disque nous permet aisément de poursuivre nos recherches sur la circulation atmosphérique solaire. L'épreuve agrandie série B, n° 4, du 30 avril 1908 à $5^h 6^m$ du soir, montre les tourbillons solaires d'une manière très frappante. Les régions voisines de chaque tache solaire suggèrent fortement, par leur structure, l'idée de courants comme si, de toutes les directions, l'hydrogène était aspiré vers l'intérieur. Mais l'objet le plus remarquable est celui qu'on aperçoit à peu de distance du centre de la plaque; il semble qu'il y ait là une sorte de vaste tempête isolée, concentrique à un petit groupe de taches caché par un nuage d'hydrogène lumineux. Les protubérances entourant cette région (qui, pour la plupart, apparaissent sous forme de flocculi sombres) sont attirées vers le centre et leur aspect rappelle fortement l'idée d'un énorme tourbillon tournant dans le sens des aiguilles d'une montre. Une épreuve directe du Soleil prise le 30 avril montre un groupe de petites taches près du centre de cette région et un cliché H_2 révèle, au-dessus des taches, un grand flocculus de calcium; celui-ci n'offre rien d'anormal et ne laisse voir ni mouvements, ni lignes de courant, probablement parce qu'il est au-dessous du niveau où l'on en peut voir.

On a prouvé récemment par deux méthodes indépendantes ([1]) que l'hydrogène de l'atmosphère solaire n'obéit pas à la loi de rotation qui gouverne les mouvements des taches et des flocculi de calcium H_2. L'hydrogène semble tourner à toutes les latitudes avec la même vitesse angulaire, alors que le calcium H_2 et les autres vapeurs des couches basses montrent comme les taches une diminution marquée de la vitesse angulaire de l'équateur aux pôles. D'après les résultats spectrographiques d'Adams, les vapeurs de la couche renversante ont une vitesse de $2^{km},08$ à l'équateur et de $1^{km},67$ à la latitude 30°.

Pour l'hydrogène, cependant, Adams trouve une vitesse pratiquement constante de $2^{km},15$ à toutes les latitudes. Les vitesses des flocculi H_2 de calcium décroissent de $2^{km},0$ à l'équateur à $1^{km},7$ à la latitude 32°,5. Les flocculi d'hydrogène H_δ ont une vitesse d'environ 2^{km} à toutes les latitudes. Ainsi, tandis que, pour une raison encore inconnue, les flocculi semblent se

---

([1]) Adams, *Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory*, n° 24; *Astrophysical Journal*, vol. XXVII, avril 1908, p. 213-218. — Hale, *Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory*, n° 25; *Astrophysical Journal*, vol. XXVII, avril 1908, p. 219-229.

mouvoir moins vite que l'atmosphère gazeuse dans laquelle ils flottent, les deux méthodes sont d'accord pour montrer que l'hydrogène des couches supérieures échappe à l'influence retardatrice subie par les taches et les vapeurs basses ([1]).

Les clichés du Soleil pris avec la raie H_α le 29 avril après-midi et le matin du 30 ont un aspect analogue à celui de l'agrandissement qui les accompagne. L'énorme flocculus sombre de l'hémisphère austral ([2]) et les formes significatives des protubérances qui entourent la vaste région troublée apparaissent sur ces clichés. Il est évident que, les conditions atmosphériques devenant à présent meilleures (avec la fin de la saison pluvieuse), nous pouvons espérer être en mesure d'étudier de plus près ces apparences tourbillonnaires de l'atmosphère du Soleil. C'est ainsi qu'il serait possible de mettre à l'épreuve les théories solaires de Faye et d'Emden qui, toutes deux, attribuent les taches à des tourbillons. Sous ce rapport on étudiera en détail l'influence du changement de loi de rotation quand on passe des couches hautes aux couches basses, ainsi que l'effet du frottement à la base de l'atmosphère d'hydrogène, effet qui augmente au nord et au sud de l'équateur.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *La dispersion apparente de la lumière dans l'espace interstellaire.* Note de M. **Pierre Lebedew**, présentée par M. H. Poincaré.

Pour expliquer la découverte intéressante de M. Ch. Nordmann ([3]), confirmée par M. G. Tikhoff ([4]), que l'époque du minimum d'une étoile variable observé dans les rayons rouges du spectre devance de quelques minutes le minimum observé dans les rayons violets, ces deux savants admettent que dans l'espace interstellaire la lumière subit une dispersion comparable à la dispersion dans l'air atmosphérique de 7^{mm} de pression à $0^\circ C$.

([1]) Il semble probable que l'hélium et le calcium H_3, qui tous deux atteignent de grandes hauteurs, donneront la même loi de rotation que l'hydrogène.

([2]) On le voit aussi comme un objet sombre H_3 sur la photographie correspondante du calcium.

([3]) *Comptes rendus,* t. CXLVI, p. 266 et 383.

([4]) *Comptes rendus,* t. CXLVI, p. 570. — *Mitteil. d. Nikolaisternwarte in Pulkowo,* n° 11, 1908.

Cette explication, si simple qu'elle paraisse, a le grand inconvénient d'être en contradiction avec les faits de la Science moderne : nous ne pouvons pas attribuer ladite dispersion à une matière gazeuse ordinaire dans laquelle la dispersion est intimement liée à l'absorption, parce que la théorie de la lumière (¹) exige dans ce cas une absorption si grande que nous ne pourrions pas voir les astres, ni même notre Soleil ; nous ne pouvons, non plus, attribuer ce rôle à l'éther lui-même sans renverser toutes nos théories électromagnétiques. . . . .

La découverte de M. Nordmann peut être expliquée sans recourir à la dispersion de la lumière dans l'espace interstellaire, si nous cherchons les causes de la différence des époques dans les propriétés physiques de l'étoile variable. Les recherches astrophysiques montrent que les variations de l'éclat sont produites par le passage d'un satellite devant l'astre observé, et la différence de l'affaiblissement de la lumière dans les différentes régions du spectre (²) montre que le satellite est entouré d'une atmosphère gazeuse étendue qui absorbe la lumière de l'astre central : il suffit de faire l'hypothèse que l'atmosphère du satellite est distribuée un peu asymétriquement par rapport au centre du satellite et qu'elle est déplacée dans la direction de son orbite, asymétrie qui peut être le résultat de la rotation axiale et de l'échauffement par radiation de l'astre central ; la différence des époques des minima pour la lumière rouge et la lumière violette en résulte d'elle-même. Un pareil cas est réalisé dans notre système planétaire pour un observateur sur la surface de la Lune pendant une éclipse : les époques des minima observés pour $\lambda = 6^{\mu},5$ (bande d'absorption de la vapeur d'eau dans l'infra-rouge) et pour $\lambda = 0^{\mu},5$ (transparent) seraient différentes, parce que l'humidité de l'atmosphère de la Terre du côté du soir est plus grande que du côté du matin. Pour la lumière absorbée par la vapeur d'eau de notre Terre, cette différence des époques ne dépasserait, pour la Lune, qu'une fraction de seconde; mais, dans l'atmosphère étendue d'un satellite qui tourne dans le voisinage immédiat de l'astre central, les perturbations sont beaucoup plus grandes et deux rayons de lumière absorbés inégalement dans cette atmosphère peuvent donner des minima dont les époques diffèrent de quelques minutes.

La découverte de M. Nordmann ne peut pas servir à la recherche de la

---

(¹) Voir Plank, *Ber. d. Berl. Akad.*, 1904, p. 740.

(²) Voir Schwarzschild, *Public. d. Kuffner'schen Sternwarte*, t. V, 1900, et Tikhoff, *loc. cit.*, p. 165.

dispersion de la lumière dans l'espace interstellaire, même si cette dispersion avait la valeur énorme admise par M. Nordmann, car la méthode est basée sur l'hypothèse que les atmosphères des satellites des étoiles variables sont rigoureusement symétriques, hypothèse qui ne peut pas être vérifiée d'une manière indépendante.

PHYSIQUE. — *Dispositif pour l'étude de la sensibilité des détecteurs électrolytiques.* Note (¹) de **M. P. Jégou.**

Les études entreprises ces temps-ci sur le détecteur électrolytique, couramment employé maintenant dans la télégraphie sans fil, ont eu pour principal objet d'examiner si sous certaines influences physiques ou si dans certaines associations de deux ou plusieurs électrolytiques il n'y aurait pas manifestation d'augmentation de sensibilité du détecteur.

On admet alors que l'expérience sera favorable si dans les mêmes conditions d'émission, de distance, etc., le son rendu au téléphone augmente; ceci suppose, comme l'indique M. Branly dans sa Communication sur ce sujet (²), que l'oreille garde le souvenir de la valeur ou force du son rendu par les récepteurs téléphoniques avant que l'on soumette le détecteur à l'influence à étudier. C'est là une difficulté qui enlève beaucoup de précision aux expériences, car, à moins que l'action ne soit très nette, on peut involontairement être induit en erreur en appréciant un son rendu un peu plus fort qu'un autre entendu précédemment.

Dans le but d'obtenir plus de précision dans ces expériences, voici le dispositif auquel j'ai songé et que j'ai appliqué, en passant, à une des expériences relatées par M. Branly.

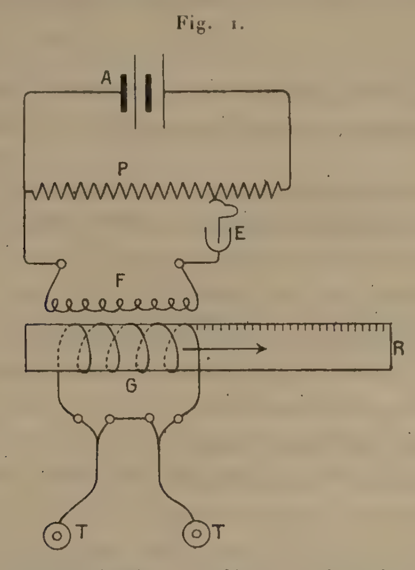
Dans des essais j'ai, depuis bientôt un an, reconnu qu'il était possible d'agir sur les téléphones indirectement, c'est-à-dire en plaçant l'induit en fil fin (150^{ω}) d'un transformateur ou bobine d'induction genre téléphonique en circuit avec l'électrolytique à la place des téléphones; et le gros fil (1^{ω}) en connexion avec les récepteurs téléphoniques. Ceux-ci, dans ces conditions, rendent le son habituel, un peu affaibli, quand le détecteur est exposé à l'action des ondes. Les connexions inverses ne donnent absolument rien; c'est l'enroulement fil fin qui est l'inducteur et l'enroulement fil gros l'induit.

(¹) Présentée dans la séance du 9 juin 1908.

(²) *Comptes rendus*, 9 mars 1908.

C'est en me basant sur cette propriété que j'ai fait construire (¹) une bobine genre téléphonique dont le noyau à gros fil (1^{ω}) était mobile par rapport au noyau à fil fin (150^{ω}). L'écart peut être réglé par une vis molletée qui en tournant fait agir un pas de vis qui entraîne le noyau gros fil le long d'une tige de cuivre centrale remplie de fils de fer doux et graduée en millimètres. Le noyau porte un vernier pour apprécier le dixième de millimètre de déplacement.

Fig. 1.



A, accumulateurs de 4^{volts}; P, potentiomètre; E, détecteur électrolytique.
F, enroulement à fil fin du transformateur.
G, enroulement à fil gros du transformateur.
T, téléphones.
R, règle graduée sur laquelle glisse l'enroulement G dans le sens de la flèche.

La façon d'opérer se conçoit alors immédiatement : pour une émission donnée, on cherche la distance convenable entre les deux enroulements qui convient pour faire disparaître tout bruit aux téléphones intercalés dans le circuit à gros fil, tandis que le circuit à fil fin est placé à la place couramment occupée par les téléphones dans la réception électrolytique actuelle. Quand ce réglage est exactement fait, on note la division de la règle correspondante.

Si, après cette opération, on soumet l'électrolytique à l'inflence désirée, on vérifiera, dans le cas où il y a vraiment augmentation de sensibilité, que les téléphones rendent maintenant un son, qui peut être à son tour éteint par un nouvel écart entre les deux bobines, ce qui permet de faire une seconde lecture, et ainsi on peut se mettre à l'abri de toute erreur involontaire et même joindre des nombres à l'appui de ses essais, ce qui est bien fait pour mieux fixer les idées sur ces expériences.

(¹) Chez M. Mambret.

Voici les nombres recueillis au cours de l'essai entrepris pour étudier avec ce dispositif la propriété, signalée par M. Branly, relative à l'augmentation de sensibilité du détecteur électrolytique sous l'influence de la chaleur :

1° A la température extérieure 12° : extinction du son pour l'écart........ 30^{mm}
2° A 60° un maximum : extinction du son pour l'écart.................... 56^{mm}

PHYSIQUE. — *La Photographie de la parole.* Note de M. **Devaux-Charbonnel**, présentée par M. H. Poincaré.

L'étude de la voix humaine et des vibrations sonores qui la composent est une question assez difficile qui, depuis longtemps, a attiré l'attention des chercheurs. Les procédés employés tout d'abord, résonateurs avec ou sans flammes manométriques, cylindres ou plaques de phonographes, ont donné des résultats assez incertains, les premiers parce que la méthode comporte en elle-même peu de précision, les deuxièmes parce que les tracés recueillis sont de bien petite dimension.

On a songé depuis quelque temps à utiliser les courants microphoniques (1). Ces courants reproduisent, en effet, à des distances assez grandes, et malgré les déformations introduites par les appareils de transmission et de réception, la voix humaine avec assez de fidélité pour que non seulement elle soit compréhensible, mais encore pour que le timbre en soit conservé. Il semble donc que le microphone est l'appareil le plus commode et le plus parfait pour étudier la voix humaine.

Nous indiquons ci-dessous les résultats que nous ont donnés nos premières recherches en ce sens. Nous avons employé un dispositif expérimental très simple, consistant à photographier les mouvements d'un oscillographe placé dans le circuit d'un microphone et d'une pile. L'impédance de l'oscillographe est absolument négligeable et ne peut apporter aucun trouble dans le phénomène à étudier.

Voyelles. — Les sons les plus commodes à étudier sont ceux qui correspondent aux voyelles. On peut les émettre d'une manière continue et régulière pendant un temps très appréciable, et en tout cas suffisant pour les photographier.

On constate tout d'abord que la courbe obtenue présente une périodicité correspondante à la note musicale sur laquelle la voyelle est émise. Cette

(1) M. Blondel, *Comptes rendus*, 11 novembre 1901.

note était d'environ 160 vibrations doubles par seconde dans nos expériences; les clichés contenaient environ quinze périodes complètes, et leur examen nous a conduit aux conclusions suivantes :

1° Les différentes périodes sont identiques entre elles, ce qui semble indiquer que le tracé enregistré ne contient que des harmoniques du son fondamental. Les vibrations propres des plaques microphoniques semblent donc absentes, au moins celles qui ne sont pas des harmoniques du son étudié.

2° Les tracés sont toujours les mêmes, si l'on a soin de prononcer les voyelles de la même manière. Pour I et U, cette condition est facile à réaliser; il n'en est pas de même pour les autres; mais nous nous sommes efforcé de prononcer A, O, É comme on le fait généralement dans les mots : pâte, côte, été. La voyelle la plus difficile à émettre d'une manière uniforme est l'E muet, parce que ce son est mal défini.

3° Les tracés obtenus par différentes personnes ont des particularités propres à la voix de chaque expérimentateur, et ne sont pas, pour les mêmes voyelles, absolument semblables.

4° Les différents microphones, du moins ceux qui sont reconnus bons pour la téléphonie à grande distance, donnent les mêmes résultats, qu'ils soient à grenaille ou à crayon. Les microphones horizontaux (à pupitre) donnent des courbes inverses des microphones verticaux. En effet, une pression brusque sur la membrane mobile doit, pour les premiers, diminuer la pression des crayons sur leurs supports et agir en sens inverse pour les seconds. A une augmentation de résistance pour les premiers correspond une diminution pour les seconds.

Harmoniques et différences de phases. — Sur ces différents tracés, nous avons recherché les harmoniques en employant un procédé graphique assez simple. Nous avons commencé par agrandir considérablement les clichés au moyen de la projection. On constate ainsi que les dentelures si marquées des courbes sont équidistantes les unes des autres On en conclut que les sommets correspondent à un harmonique très apparent, qu'on peut facilement éliminer après quelques tâtonnements; en diminuant d'une quantité constante les ordonnées de ces sommets, on a des points de la courbe sous-jacente qu'on complète sans difficulté. On agit de la même façon sur la nouvelle courbe et l'on arrive ainsi, de proche en proche, au son fondamental.

En opérant ainsi, nous avons pu mettre en évidence les principaux harmoniques, leurs amplitudes et leurs déphasages. Le Tableau qui suit résume ces résultats :

	A.				O.			E muet.			É accentué.			U.			I.		
Harmoniques	1	2	4	6	1	3	5	1	3	8	1	2	12	1	2	9	1	2	13
Amplitude	1,0	1,7	3,0	4,8	1,0	2,4	4,2	1,0	1,5	2,0	1,0	5,5	6,0	1,0	2,0	1,5	1,0	4,2	2,8
Phase	0	+90	+90	−90	0	0	+180	0	−80	+180	0	−180	−90	0	+90	+90	0	0	+90

Nous devons ajouter que parfois il semble que certains harmoniques sont affectés dans la période d'un amortissement sensible. Tel est le cas pour le 13ᵉ harmonique de l'I et le 12ᵉ de l'É accentué.

D'une façon générale le son fondamental est moins intense que les harmoniques. Le deuxième domine dans I, U et É, et des harmoniques plus élevés dans A, O et E. Chaque voyelle a donc une note qui lui est spéciale, une *vocable*, comme on l'a appelée, mais cette vocable est non pas une note particulière de la gamme qui distingue la voyelle, mais un harmonique du son fondamental.

La parole en général. — En employant, au lieu d'une plaque photographique, une pellicule enroulée sur un cylindre, on peut enregistrer des phénomènes de plus longue durée.

Si l'on prononce une succession de voyelles, on remarque que chacune d'elles comprend, en dehors de son régime régulier, une période initiale et une période finale de quatre à cinq vibrations pendant lesquelles le son se développe et disparaît.

S'il s'agit de syllabes, la présence des consonnes modifie le tracé des voyelles pendant quatre à cinq périodes. Les consonnes paraissent pouvoir se diviser en deux groupes. Les unes, comme B et M, modifient le début du tracé de la voyelle en l'incurvant au-dessus ou au-dessous de la ligne médiane; les autres, comme C et T, donnent au début de la syllabe un tracé nettement différent de la voyelle. D'une façon générale, ces particularités n'embrassent pas plus de quatre à cinq périodes. Si rapide que soit la parole, on ne peut guère émettre plus de dix syllabes par seconde, ce qui donne environ vingt vibrations par syllabes. Dans une syllabe il y aura donc toujours, en dehors du début et de la fin, une dizaine de périodes pendant lesquelles le régime sera régulier et correspondra à celui de la voyelle seule. Ce sera donc, aussi bien pour la téléphonie que pour l'audition en général, la partie la plus importante du phénomène. Cette remarque montre le rôle prépondérant que jouent les voyelles et l'attention spéciale qu'il faudra leur consacrer dans les problèmes de transmission ou d'enregistrement de la parole.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les raies ultimes des métalloïdes : tellure, phosphore, arsenic, antimoine, carbone, silicium, bore.* Note de M. **A. de Gramont**, présentée par M. A. Haller.

Dans une Communication antérieure (*Comptes rendus*, 21 mai 1907) j'ai fait connaître les raies *ultimes* d'un certain nombre de métaux, c'est-à-dire

celles qui persistent le plus longtemps et sont les dernières à disparaître, quand la teneur du corps qui les émet dans l'étincelle condensée va en décroissant indéfiniment dans les composés successivement étudiés. Ces raies ultimes, qui caractérisent les corps en faible proportion, sont des lignes de basse température, résistant à l'intercalation de fortes self-inductions, et appartenant aux spectres d'arc. La plupart d'entre elles ont été décelées dans la flamme du chalumeau oxyhydrique.

On pouvait prévoir que les métalloïdes pourraient être répartis au point de vue des raies ultimes, et par conséquent de leur sensibilité à l'analyse spectrale, en deux groupes :

1° Métalloïdes donnant des spectres d'arc, susceptibles de présenter dans l'étincelle des raies ultimes, peu nombreuses et sensibles : tellure, phosphore, arsenic, antimoine, carbone, silicium, bore ;

2° Métalloïdes dont on n'a pu, jusqu'ici, obtenir de spectres d'arc, et dont le spectre d'étincelle disparaît rapidement avec la teneur, les raies les plus fortes persistant à peine plus que les autres : fluor, chlore, brome, iode, oxygène, soufre, sélénium, azote.

Je me suis proposé de vérifier l'exactitude de cette répartition des métalloïdes, et je me suis attaché à la recherche de leurs raies ultimes, que j'ai reconnues par les procédés photographiques, seuls applicables dans la région du spectre où elles se trouvent. J'ai déjà décrit (*Comptes rendus*, 22 juillet 1907) les dispositifs et les appareils dont je fais usage pour ce genre de travaux. J'ai réuni ainsi un grand nombre de clichés de minéraux, obtenus depuis plusieurs années déjà par l'analyse spectrale directe, et, d'autre part, j'ai pris les spectres de composés de plomb ou d'étain contenant des proportions décroissantes, parfois jusqu'au $\frac{1}{100000}$, des métalloïdes étudiés, en partant d'alliages ou de composés à 10 pour 100 [1].

Les deux séries d'observations ont donné les mêmes résultats, des teneurs égales étant représentées par les mêmes raies dans les minéraux et dans les alliages, et les raies ultimes persistant dans toutes les conditions, à cette réserve près qu'elles ne soient pas masquées par des raies dues au corps prédominant dans le composé dissocié. Mes prévisions ont été confirmées et voici les raies ultimes des métalloïdes du premier groupe :

Tellure. — Le doublet (2385,9; 2383,4) présente une très grande sensibilité; il est

---

(1) Je tiens à remercier ici M. R. Biquard, principalement, et M. M. Drecq pour le concours qu'ils m'ont successivement donné dans la préparation des alliages et la prise des clichés.

encore nettement visible sur les clichés avec du plomb à $\frac{5}{10000}$ de tellure, et la raie 2385,9 se voit encore pour $\frac{1}{10000}$. Les tellurures minéraux, Nagyagite et Tétradymite, donnent, avec une grande intensité, le spectre de lignes du tellure.

Phosphore. — Le spectre de ce métalloïde est mal connu et a été très peu étudié dans l'ultra-violet. MM. Exner et Haschek n'ont pu obtenir son spectre d'étincelle, mais ils donnent son spectre d'arc; ce sont les principales raies de celui-ci qui, comme on pouvait le prévoir, forment les raies les plus sensibles du spectre d'étincelle que j'ai obtenu, d'abord avec du phosphure d'étain, puis avec du carbonate de lithium fondu, additionné d'une goutte de PO^4H^3, et enfin avec une solution du même acide et avec l'appareil à tubes capillaires en silice que j'ai proposé pour l'étude des spectres des liquides (*Comptes rendus,* 9 décembre 1907). On obtient, de toute manière, les deux doublets (2555,0; 2553,4) et (2535,8; 2534,1) très nets, les raies 2553,4 et 2535,8 paraissant les plus vives et les plus persistantes. J'ai trouvé, en outre, dans le phosphure d'étain des lignes suivantes que je considère comme appartenant au phosphore 2563,2; 2562,1; 2539,1. Ces deux dernières paraissent les mêmes que celles du spectre de la vapeur de phosphore en tube de Plücker, d'après l'Atlas de MM. Hagenbach et Konen.

Arsenic. — Non seulement les arséniures, mais plusieurs autres espèces minérales, les antimoniures principalement, montrent les raies de l'arsenic dont les ultimes sont 2349,8; 2780,4; 2288,2, cette dernière étant la plus persistante et se retrouvant dans beaucoup de galènes et dans les échantillons des divers plombs du commerce. La sensibilité de ces raies paraît voisine du $\frac{1}{10000}$.

Antimoine. — Les raies 2598,2; 2311,6; et aussi 2528,6, un peu moins sensible que les précédentes, sont extrêmement répandues dans les spectres des minéraux; je les ai rencontrées dans presque toutes les galènes, dans tous les échantillons d'arsenic les mieux purifiés et dans tous les arséniures. Leur sensibilité me paraît supérieure à celle de l'arsenic.

Carbone. — La raie 2478,7 est de beaucoup la plus sensible du spectre du carbone. Présente, bien entendu, dans tous les clichés de sels fondus, elle se retrouve dans ceux des métaux, comme le plomb par exemple, qui ont été réduits par le charbon. Je l'ai toujours trouvée dans tous les clichés du silicium.

Silicium. — M. W.-N. Hartley (*Roy. Soc. Proc. Lond.,* t. LXVIII, 1901, p. 109) a étudié, dans les solutions de silicate de sodium, la sensibilité du spectre du silicium, et reconnu, encore pour $\frac{1}{100000}$, le groupe de six raies de 2528,6 à 2507,0, et la raie 2881,7. L'analyse spectrale directe m'a donné les mêmes lignes dans certaines galènes (Pribram) peut-être par suite d'inclusions quartzeuses, en tout cas régulièrement présentes sur les différents clichés. Ces raies paraissent aussi très sensibles dans les sels fondus, où je les ai souvent observées comme dues à des impuretés. Les dernières à disparaître semblent être 2881,7; 2528,6; 2516,2. La coïncidence de 2528,6 avec une raie de l'antimoine nécessiterait de nouvelles mesures plus précises.

Bore. — Les deux plus fortes raies du spectre d'étincelle du bore, obtenu par Eder et Valenta, sont aussi celles de l'arc : 2497,8; 2496,8. N'ayant pas réussi des essais de boruration des métaux, j'ai obtenu ces raies en faisant volatiliser par l'étincelle condensée des fragments d'un verre préparé en dissolvant de la litharge dans l'acide borique fondu. Elles sont venues, très fortes aussi avec le carbonate de sodium en fusion auquel

j'avais ajouté environ 1 pour 100 de bore, à l'état d'anhydride. Il faudra donc recourir à ce doublet pour la recherche spectrale du bore, mais je n'ai pu encore en déterminer la sensibilité limite.

Toutes les raies que je viens de donner appartiennent bien aux spectres de dissociation, et ont été obtenues avec une condensation de 0,1 microfarad et sans self-induction. Elles sont communes à l'arc et à l'étincelle, où l'intercalation d'une self ne les ferait pas disparaître. Elles rentrent donc bien dans la définition des raies ultimes telle que je l'ai donnée.

On remarquera que toutes ces lignes sont situées dans la partie la plus réfrangible de l'ultra-violet, pour laquelle le verre, flint ou crown, est absolument opaque. Pour les obtenir il faudra donc faire usage de spectrographes en quartz ou en spath, ou de réseaux concaves.

CHIMIE MINÉRALE. — *Recherches sur la solubilité de l'iodure d'argent dans l'ammoniaque*. Note de M. H. Baubigny, présentée par M. Troost.

Lors de mon étude sur l'action oxydante qu'exerce l'acide iodique sur une solution ammoniacale de bromure d'argent (*Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 1097), j'ai dû, au début, pour suivre facilement la réaction et la transformation de l'acide iodique en iodure, me préoccuper de la solubilité de l'iodure d'argent dans l'ammoniaque.

Or les résultats des divers auteurs sur ce sujet sont peu concordants. Ainsi Martini (en 1829) a donné $\frac{1}{2510}$ pour le coefficient de solubilité dans une solution ammoniacale de densité 0,96. Avec une de densité 0,89, Wallace et Lamont (en 1859) ont trouvé $\frac{1}{2493}$ pour ce coefficient, et Pohl attribue à cette constante la valeur $\frac{1}{1975}$ dans le cas d'une liqueur ammoniacale pour laquelle $d = 0,986$.

D'après ces nombres, l'iodure d'argent aurait son maximum de solubilité dans l'ammoniaque la moins concentrée (Pohl), celle à 3,80 pour 100 en poids de gaz ammoniac [1], et d'autre part, ce qui est également assez peu vraisemblable, le coefficient de solubilité serait sensiblement le même pour des solutions à 9,9 pour 100 (Martini) et à 31,75 pour 100 (Wallace et Lamont).

En outre, aucun de ces auteurs, d'après les Notices bibliographiques que j'ai pu con-

(1) La teneur pour 100 en poids est calculée ici d'après le Tableau des densités de Lunge et Wiernick, établi pour 15°.

sulter, ne semble avoir indiqué la température à laquelle se rapporte la solubilité donnée. Or une simple expérience, faite en tube scellé pour parer à toute perte d'ammoniac, montre que cette solubilité de l'iodure d'argent augmente, pour une même liqueur ammoniacale, très sensiblement avec la température. Il est donc probable que les discordances entre les nombres précédents doivent déjà, au moins en partie, être dues aux écarts de températures auxquelles les déterminations ont été faites, même en faisant abstraction des erreurs qu'elles comportent dans le cas d'un corps aussi peu soluble que l'iodure d'argent, dont l'impureté la plus fréquente, le chlorure, est au contraire très soluble dans l'ammoniaque.

De plus, aucune étude n'ayant été faite avec l'ammoniaque, au degré de concentration où elle est livrée normalement par le commerce (environ 20 pour 100 en poids de gaz AzH^3, soit $d = 0,926$), et que j'ai employée exclusivement dans mes recherches, j'ai cru bon de déterminer, dans cette solution et pour une température donnée, le coefficient de solubilité de l'iodure AgI.

A cause de la faible solubilité de ce composé, j'ai employé la méthode par cristallisation, de préférence à celle (utilisée le plus souvent) de pesée du résidu laissé par évaporation d'un poids connu de liqueur saturée. La méthode revient à établir, par des approximations successives en plus ou en moins, les concentrations-limites pour lesquelles, à la température fixée, apparaît ou non dans le liquide un indice de cristallisation. Dans le cas de l'iodure d'argent, le procédé est facilement réalisable, grâce à l'extrême réfringence des cristaux du composé ammoniacal qui se forme dans ces conditions et dont la moindre parcelle en suspension dans la liqueur donne lieu à des jeux de lumière très brillants et parfaitements nets.

Pour cette opération, dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, et étranglé à l'autre pour le sceller rapidement au moment voulu, on introduit un volume déterminé de solution titrée d'iodure de potassium *pur*, puis un léger excès de nitrate d'argent. On agite pour mélanger, on laisse déposer le précipité et l'on décante le liquide. On lave plusieurs fois à l'eau distillée dans le tube même, en décantant toujours après repos. Le poids des parcelles d'iodure (quantité presque insignifiante, si l'on opère avec un peu de soin) entraînées par les eaux de lavage permet, par différence, d'avoir celui du sel resté dans le tube.

On sèche par un courant d'air tiède, on introduit le volume voulu d'ammoniaque et l'on ferme le tube. On dissout alors l'iodure par agitation du liquide porté à 50°-60°, puis on laisse refroidir dans une enceinte à température fixe. En opérant ainsi en vase clos, il n'y a aucune perte possible d'ammoniac.

L'absence ou l'apparition de paillettes cristallines, au bout de 24 ou 48 heures, indique si le poids d'iodure mis en expérience se trouve en deçà ou au delà du poids que peut dissoudre, à la température donnée, le volume d'ammoniaque employé.

Quelques essais préliminaires m'ont fait reconnaître de suite que, à 16° et dans l'ammoniaque de densité 0,926, la solubilité de l'iodure était notablement moindre que celle indiquée par les précédents auteurs. Sans vouloir m'astreindre à une détermination absolue, j'ai du moins fixé, de façon assez approchée, la valeur de cette constante. Les données expérimentales qui suivent en indiqueront le degré de précision.

Représentons par $\frac{1}{S}$ le coefficient de solubilité dans les conditions précitées; j'ai obtenu successivement :

1° Pour $0^g,0214$ AgI dans 125^{cm^3}, en quelques heures dépôt cristallin. Donc

$$S < \frac{125\,000 \times 0,926}{21,4} = 5408.$$

2° Pour $0^g,0213$ AgI dans 175^{cm^3}, aucun cristal après 48 heures. D'où

$$S > \frac{175\,000 \times 0,926}{21,3} = 7608.$$

3° Pour $0^g,0217$ AgI dans 150^{cm^3}, aucun cristal après 48 heures. D'où

$$S > \frac{150\,000 \times 0,926}{21,7} = 6400.$$

4° Pour $0^g,0215$ AgI dans 140^{cm^3}, trace de cristallisation après 12 heures, sans augmentation sensible avec le temps.

Donc

$$S < \frac{140\,000 \times 0,926}{21,5} = 6029.$$

A 16°, dans l'ammoniaque de densité 0,926, la solubilité serait donc *environ de l'ordre* du $\frac{1}{6000}$, c'est-à-dire très inférieure à celle admise aujourd'hui.

J'ajouterai pour finir que le *sens* des écarts qui existent entre mes résultats et ceux des précédentes mesures s'oppose, en ce qui concerne mes essais, à toute idée d'erreur apportée par des phénomènes de sursaturation.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le chlorure d'arsenic ammoniacal.* Note de MM. **Besson** et **Rosset**, présentée par M. Troost.

En 1890 l'un de nous (¹), reprenant après plusieurs savants l'étude de l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure d'arsenic, conclut à l'existence d'une combinaison définie de composition $AsCl^3, 4NH^3$; plus récemment M. Hugo (²), faisant réagir l'ammoniac liquéfié sur $AsCl^3$ avec épuisement par l'ammoniac, conclut à la formation à basse température de NH^4Cl et d'amidure d'arsenic $As(NH^2)^3$; ce dernier corps se décomposait par élévation de température en imidure $As^2(NH)^3$, puis en azoture d'arsenic AsN.

Sans allusion aux combinaisons précédemment décrites, ces conclusions tendaient à laisser suspecter l'existence de combinaisons définies entre $AsCl^3$ et NH^3; nous nous sommes proposé d'examiner de plus près cette question, et, en particulier, si l'on devait considérer NH^3 liquide comme un simple dissolvant de NH^4Cl ou comme un réagent. Si l'on fait réagir NH^3 sec à l'état de gaz refroidi sur $AsCl^3$ refroidi à $-20°$, il se forme un corps solide de couleur jaune clair, qui, débarrassé de l'excès de NH^3 dans le vide phosphorique, correspond exactement à la composition $AsCl^3, 4NH^3$; ce corps se sublime complètement à 200° dans le vide, et plusieurs sublimations successives, avec tentatives de séparation de produits inégalement volatils, ont toujours donné une matière sublimée d'aspect corné, de couleur jaunâtre et répondant à la formule $2AsCl^3, 7NH^3$; c'est là la composition que Rose avait attribuée à la combinaison de $AsCl^3$ avec NH^3.

Examinons maintenant comment se comporte le produit primitif au contact de NH^3 liquéfié.

Si on liquéfie du gaz NH^3 au contact de la combinaison $AsCl^3, 4NH^3$, on constate aussitôt une décoloration totale de la matière qui devient parfaitement blanche, et cette décoloration subsiste même si l'on chasse NH^3.

Si l'on épuise la combinaison par NH^3 liq. au moyen d'un dispositif décrit dans une précédente Communication, on constate bien le départ de NH^4Cl dissous et entraîné par NH^3 liq. et un résidu blanc insoluble dont la composition se rapproche de celle de l'imidure.

Dans l'hypothèse où NH^3 liq. se comporterait comme un simple dissolvant de

---

(¹) Besson, *Comptes rendus*, t. CX, 1890, p. 1258.
(²) Hugo, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 54.

NH^4Cl, à l'exclusion de toute action chimique, on devrait pouvoir régénérer le produit primitif par un mélange intime des parties solubles et insolubles dans NH^3 liq. Il n'en est rien, car, tandis que, comme nous l'avons dit précédemment, le produit primitif se sublime totalement à 200° dans le vide, le produit synthétique ne se sublime que très partiellement et laisse un important résidu amorphe; le produit primitif, projeté par fractions dans de l'acide sulfurique refroidi, se décompose quantitativement avec mise en liberté de $AsCl^3$, tandis que, dans les mêmes conditions, le produit synthétique ne donne qu'une faible quantité de $AsCl^3$.

Ces différences de propriétés, jointes au changement de teinte très net, nous conduisent à penser que NH^3 liq. ne se comporte pas comme un simple dissolvant, mais aussi comme un réagent.

Il est à noter que $AsCl^3$ peut aussi réagir sur $AsCl^3, 4NH^3$, et, si l'on épuise cette combinaison en tube scellé dans lequel on a fait le vide (avec chauffage de la partie inférieure du tube au bain de valvoline de 80° à 120°), il reste un résidu insoluble qui est NH^4Cl; quant au produit dissous dans l'excès de $AsCl^3$, son identité n'a pu être établie d'une façon précise.

Si l'on chauffe le liquide provenant de l'épuisement, à 100° dans le vide, pendant plusieurs heures, jusqu'à ce qu'il ne passe plus trace de $AsCl^5$ à la distillation, il reste un liquide sirupeux qui se prend par le refroidissement en une masse ressemblant à la colophane; sous cette forme, elle renferme As, Cl, N, H en proportions voisines de la composition $As^4Cl^5N^2H^4$; il paraît hors de doute que nous avions affaire à un mélange, mais les procédés usuels (action de la chaleur, des dissolvants, etc.) ne nous ont pas permis de pousser plus à fond son étude.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les chloroiridates et les chloroiridites alcalins.* Note de M. **Marcel Delépine**, présentée par M. Armand Gautier.

Au cours des recherches que je poursuis sur les combinaisons sulfuriques de l'iridium, j'ai eu à examiner les chloroiridites alcalins. J'ai été frappé de l'insuffisance ou de l'incorrection des données des traités ou dictionnaires de Chimie, relativement à ces sels.

Par exemple, à propos du chloroiridite de potassium, on trouve : dans Gmelin-Kraut, 6e édition, t. III, p. 1311, grands prismes rhombiques..., se transforme par efflorescence à chaud en une poudre vert clair; dans Wurtz, t. II, p. 128, cristaux prismatiques éclatants d'un vert foncé; dans le *Dictionnaire de l'Encyclopédie chimique* de Frémy, (3), t. XXX, p. 166, grands prismes vert olive..., quadratiques; dans le *Traité de Chimie* de Moissan, t. V, p. 915, grands prismes olives, quadratiques; etc.

Je demande la permission d'exposer mes observations sur ces sels. J'ai eu l'occasion de préparer un certain nombre de chloroiridates et chloroiridites nouveaux, savoir :

$$IrCl^6Cs^2, \quad IrCl^6Rb^3, H^2O, \quad IrCl^6Cs^3, H^2O,$$

et la série

$$IrCl^5(H^2O)K^2, \quad IrCl^5(H^2O)Rb^2, \quad IrCl^5(H^2O)Cs^2, \quad IrCl^5(H^2O)(NH^4)^2$$

du type $IrCl^5(H^2O)^2M^2$ *non encore étudié,* quoique prévu par Claus.

Les *chloroiridates* de K, Rb, Cs, NH^4 s'obtiennent par double décomposition avec le chloroiridate de sodium $IrCl^6Na^2 + 6H^2O$. Leur formule est du type $IrCl^6M^2$. Ceux de K, Na sont indiqués comme noirs; c'est exact; celui de NH^4, comme rouge noirâtre au noir rougeâtre, ce qui n'a lieu que si les cristaux sont petits, car, dès quelques dixièmes de millimètre, ils sont noirs. Le chloroiridate de Rb est rouge brun ou rouge brique suivant la dimension; celui de Cs est rouge vif, il se précipite toujours très ténu, vu son peu de solubilité. Au microscope, ces corps apparaissent comme des projections de cubes (carrés, rectangles, hexagones), noirs et opaques dès que leur dimension est suffisante (ordre de $0^{mm},01$); très petits, ils laissent passer une lumière rouge orangé. Leur solution aqueuse, diluée à moins de $\frac{1}{1000}$, est de teinte assez semblable à celle des chloroplatinates, pour paraître rouge, puis noire si la solubilité permet des concentrations plus fortes. Leur poudre est rouge brun à rouge vif, plus ou moins foncée suivant les sels.

Les *chloroiridites* de Na, K, NH^4 s'obtiennent avec une rapidité et une facilité remarquables par réduction au moyen de l'oxalate neutre correspondant des chloroiridates mis en suspension, ou dissous dans l'eau, et chauffés au bain-marie :

$$2IrCl^6M^2 + C^2O^4M^2 = 2IrCl^6M^3 + 2CO^2.$$

Carey Lea avait autrefois conseillé l'acide oxalique [*Silliman's American Journ.*, (2), t. XXXVIII, 1864, p. 81); les oxalates sont infiniment plus commodes à employer que les réactifs gazeux tels que H^2S, SO^2, NO, communément préconisés. Avec le sel de Na, une concentration convenable donne directement le sel très soluble

$$IrCl^6Na^3 + 12H^2O.$$

Au contraire, les sels de K et NH^4, du type $IrCl^6M^3$, sont dissociables aux concentrations où ils se déposent, et l'on obtient un mélange de sels di- et trimétalliques, résultant de la réaction réversible :

$$IrCl^6M^3 + H^2O \rightleftarrows IrCl^5(H^2O)M^2 + MCl.$$

Si l'on veut obtenir des sels trimétalliques, il faut donc, comme l'indiquent les auteurs, mais pas seulement pour amoindrir la solubilité, ajouter une assez forte dose de chlorures de potassium ou d'ammonium.

Suivant leur grosseur décroissante, les cristaux séparés sont noirs, bruns ou roux verdâtre, vert olive, jaune verdâtre ou enfin jaune pâle terreux; déshydratés à l'étuve, les gros cristaux deviennent réellement vert olive; suffisamment petits, les cristaux ne changent guère de teinte.

Si l'on veut les chloroiridites dimétalliques de K et NH^4, il faut concentrer directement la solution issue de la réduction, faire cristalliser les sels jusqu'à ce qu'on voie se séparer des cristaux de la série trimétallique : quadratiques, noirs, pour le sel de K; orthorhombiques, noirs ou roux, pour le sel de NH^4. On sépare les eaux mères et l'on fait recristalliser les sels déposés une ou deux fois dans l'eau pure, soit par évaporation spontanée, soit par refroidissement d'une solution faite à chaud. Le sel $IrCl^5(H^2O)K^2$ se dépose en petites aiguilles roussâtres, jaune verdâtre sale ou jaune pâle terreux suivant leur taille; le sel d'ammonium est en octaèdres bien noirs dès 1^{mm} d'épaisseur, noir roux, roux jaunâtre pâle ou jaune terreux pour des dimensions de plus en plus petites.

Les *chloroiridites* de Rb et Cs ont été préparés en versant le sel de sodium $IrCl^6Na^3$ (non celui d'ammonium) dans des solutions des chlorures de Rb et de Cs. Même avec un excès assez considérable de ces derniers, le sel précipité est un mélange des sels di- et trimétalliques; en raison de leur petitesse, les cristaux formés ainsi sont jaune pâle, presque blancs. Les sels dimétalliques s'obtiennent en faisant recristalliser le mélange dans l'eau pure, par concentration convenable à chaud; tandis que les sels trimétalliques s'obtiennent en ajoutant à une solution à $\frac{1}{5}$ de RbCl ou Cs Cl portée au bain-marie la moitié au plus de son volume de la solution des sels du mélange, qu'on renouvelle quand l'évaporation a ramené la solution à son niveau initial; de la sorte, la cristallisation a toujours lieu en présence d'un grand excès de chlorures sans qu'on ait besoin d'employer des doses considérables de ceux-ci.

L'*aquopentachloroiridite dirubidique* $IrCl^5(H^2O)Rb^2$ cristallise en petits cristaux trapus, brun olivâtre, ressemblant au microscope à ceux du sel d'ammonium; le sel de cæsium $IrCl^5(H^2O)Cs^2$, a cristallisé en petites aiguilles olivâtres. L'hexachloroiridite trirubidique $IrCl^6Rb^3$, H^2O a cristallisé en aiguilles ayant, au microscope, tout à fait les formes cristallines du sel d'ammonium qui cristallise avec H^2O et non $1,5\,H^2O$ comme on l'indique toujours, malgré que Joly et Dufet aient rectifié ce point. Il a aussi la couleur fauve verdâtre de cristaux de sel d'ammonium de même dimension. Le sel tricæsique $IrCl^6Cs^3$, H^2O est en aiguilles franchement vert olive clair.

Les solutions des chloroiridites ont bien les teintes que leur attribue Claus. Comme pour les cristaux (vus au microscope), leur intensité de coloration est infiniment plus faible que celle des chloroiridates.

Les sels trimétalliques du type $IrCl^6M^3$ perdent facilement leur eau d'hydratation, tandis que les sels dimétalliques $IrCl^5(H^2O)M^2$ ne perdent rien à 150° et ne changent pas de teinte; leur eau est de l'eau de *constitution*, comme le prévoit le système de M. A. Werner.

Les analyses, les solubilités et les détails d'ordre particulier seront publiés dans un autre Recueil avec la bibliographie nécessaire.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les hydrates des acides phosphoriques.* Note de M. **H. Giran**, présentée par M. G. Lemoine.

J'ai recherché quels sont les hydrates formés par les trois acides phosphoriques en déterminant les températures de solidification commençante des mélanges d'eau avec chacun d'eux et construisant les courbes représentatives des résultats.

Acide orthophosphorique. — La courbe, que j'ai pu, dans ce cas, construire entièrement, part de + 41°,75, point de fusion de PO^4H^3 déterminé par M. Berthelot, présente deux minima, à + 22°,5 et à — 81°, et un seul maximum à + 29°. Les minima caractérisent deux eutectiques, dont les compositions correspondraient aux formules

$(PO^4H^3 + 0,135\,H^2O)$, fondant à + 22°,5,

$(PO^4H^3 + 3,205\,H^2O)$, fondant à — 81°.

L'unique maximum montre qu'il existe un seul hydrate de l'acide orthophosphorique; la composition du mixte est alors représentée par la formule $PO^4H^3 + \frac{1}{2}H^2O$; c'est l'hydrate de Joly. Ce chimiste avait trouvé, pour cet hydrate, un point de fusion (+ 27°) un peu inférieur à celui que j'ai obtenu.

Acide pyrophosphorique. — La forme de la courbe est semblable à celle de l'acide orthophosphorique. Elle commence à + 61°, point de fusion de l'acide pur que j'ai déterminé antérieurement (*Ann. de Ch. et de Ph.*, 7e série, t. XXX, p. 242), et possède deux minima; il existe donc deux eutectiques correspondant à

$(P^2O^7H^4 + 1,25\,H^2O)$, qui fond à + 23°,

$(P^2O^7H^4 + 6,87\,H^2O)$, qui fond à — 75°.

Toutefois, pour ce dernier, ces indications ne sont qu'approximatives, car il m'a été impossible de déterminer expérimentalement les températures de solidification des mélanges compris entre $(P^2O^7H^4 + 5,30\,H^2O)$ et $(P^2O^7H^4 + 7,50\,H^2O)$. Entre ces deux limites, le mixte se prend, par le refroidissement, en une masse vitreuse, ressemblant à de l'acide métaphosphorique, mais se refuse absolument à cristalliser. Les deux branches de courbe, prolongées au delà de ces deux limites expérimentales, se coupent

en un point dont les coordonnées indiquent la composition et le point de fusion du second des deux eutectiques.

Enfin la courbe possède un seul maximum, un peu moins nettement accusé que dans le cas de l'acide orthophosphorique. L'acide pyrophosphorique forme donc, comme l'acide ortho, un seul hydrate :

$$(P^2O^7H^4 + 1,5H^2O), \quad \text{qui fond à} + 26^o.$$

J'ai isolé cet hydrate en soumettant à une température voisine de 0° un mélange d'acide pyrophosphorique et d'eau possédant la même composition ; ce mélange se transforme lentement en aiguilles cristallines qui sont peu stables et se changent en peu de temps en acide orthophosphorique. J'ai pu cependant mesurer sa chaleur de dissolution :

$$(P^2O^7H^4 + 1,5H^2O)\,\text{sol.} + \text{aq.} = P^2O^7H^4\,\text{diss.} + 4^{Cal},49,$$
$$(P^2O^7H^4 + 1,5H^2O)\,\text{liq.} + \text{aq.} = P^2O^7H^4\,\text{diss.} + 7^{Cal},63;$$

d'où l'on déduit, connaissant la chaleur de dissolution de $P^2O^7H^4$ solide

$$(P^2O^7H^4\,\text{sol.} + \text{aq.} = P^2O^7H^4\,\text{diss.} + 7^{Cal},93)$$

que j'ai mesurée antérieurement (*Ann. de Ch. et de Ph.*, 7e série, t. XXX, p. 243),

$$P^2O^7H^4\,\text{sol.} + 1,5H^2O\,\text{liq.} = (P^2O^7H^4 + 1,5H^2O)\,\text{sol.} + 3^{Cal},44,$$

soit $+ 2^{Cal},30$ pour la fixation de H^2O liquide, et

$$P^2O^7H^4\,\text{sol.} + 1,5H^2O\,\text{sol.} = (P^2O^7H^4 + 1,5H^2O)\,\text{sol.} + 1^{Cal},34,$$

soit $+ 0^{Cal},90$ pour la fixation de H^2O solide.

Joly avait trouvé (*Comptes rendus*, t. C, p. 447) pour son hydrate

$$(PO^4H^3 + 0,5H^2O)\,\text{sol.} + \text{aq.} = PO^4H^3\,\text{diss.} + 0^{Cal},14,$$
$$(PO^4H^3 + 0,5H^2O)\,\text{liq.} + \text{aq.} = PO^4H^3\,\text{diss.} + 3^{Cal},78;$$

d'où l'on peut déduire, en faisant intervenir la chaleur de dissolution de PO^4H^3 (PO^4H^3 sol. + aq. = PO^4H^3 diss. + $2^{Cal},69$) donnée par Thomsen (1),

$$PO^4H^3\,\text{sol.} + 0,5H^2O\,\text{liq.} = [PO^4H^3 + 0,5H^2O]\,\text{sol.} + 2^{Cal},55,$$

(1) Thomsen, *Thermochemische Untersuchungen*, t. II, p. 212.

soit $+ 5^{Cal}$, 10 pour la fixation d'une molécule d'eau liquide, et

$$PO^4H^3 \text{ sol.} + 0,5\,H^2O \text{ sol.} = [PO^4H^3 + 0,5\,H^2O] \text{ sol.} + 1^{Cal},85,$$

soit $+ 3^{Cal}$, 70 pour une molécule d'eau solide.

L'hydrate pyrophosphorique est donc moins stable que l'hydrate orthophosphorique.

Acide métaphosphorique. — Je n'ai pu déterminer, dans ce cas, qu'une très faible portion de la courbe, correspondant à des mélanges contenant plus de 63 pour 100 d'eau. Les liqueurs plus riches en acide se prennent, par le refroidissement, en une masse vitreuse, incristallisable, et, en outre, les dissolutions un peu concentrées s'altèrent très rapidement, d'autant plus que leur préparation exige toujours un certain temps, à cause de la grande lenteur avec laquelle se dissout l'acide métaphosphorique.

Il est donc impossible de reconnaître, par cette méthode, quels sont ses hydrates ainsi que les eutectiques qu'il forme avec l'eau.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les hydrates des acides gras.* Note de M. **D.-E. Tsakalotos**, présentée par M. G. Lemoine.

Il a été démontré dans une Note précédente [1] que les acides acétique, propionique et butyrique forment des combinaisons moléculaires avec l'eau.

I. La constitution de ces combinaisons peut s'expliquer de deux manières :

1° La réaction se passe d'après l'équation

$$\begin{array}{c} \diagup OH \\ C{=}O \\ | \\ R \end{array} + H^2O = \begin{array}{c} \diagup OH \\ C{-}OH \\ |\ \diagdown OH \\ R \end{array}$$

(où R représente les radicaux CH^3, C^2H^5 ou C^3H^7) et le composé formé possède une formule analogue au composé hypothétique qui précéderait l'oxydation des alcools primaires en acides :

$$\begin{array}{c} \diagup OH \\ C{-}H \\ |\ \diagdown H \\ R \end{array} + O^2 = \begin{array}{c} \diagup OH \\ C{-}OH \\ |\ \diagdown OH \\ R \end{array}.$$

(1) Tsakalotos, *Comptes rendus*, 1er juin 1908, p. 1146.

2° Dans l'hydrate formé, l'oxygène serait quadrivalent :

$$\begin{matrix} H \\ RCO \end{matrix}\!\!>O=O\!<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}.$$

L'association que d'une part l'eau et de l'autre les acides présentent à l'état isolé et en phase liquide rend plus probable l'admission de la seconde formule.

II. L'acide formique a une constante de dissociation $\left[K = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)}\right]$ bien supérieure à celle de ses homologues :

Acide formique	100 K = 0,0214
Acide acétique	100 K = 0,0018
Acide propionique	100 K = 0,0013
Acide butyrique	100 K = 0,0015

La grande ionisation que l'acide formique présente en solution aqueuse doit être attribuée, en partie, à la non-formation d'une combinaison moléculaire entre cet acide et l'eau.

Sous l'influence catalytique du rhodium, l'acide formique se décompose en CO et H^2O. On pourrait, en conséquence, admettre que l'acide formique est déjà un hydrate de l'anhydride CO, ce qui empêcherait la formation d'un second hydrate.

III. L'acide formique possède en général une aptitude à former des produits d'addition qui est bien inférieure à celle de ses homologues. Tandis que les autres acides de la série $C^nH^{2n}O^2$ réagissent avec les phénols, l'acide formique ne forme même pas un produit d'addition, comme le démontrent les mesures ci-dessous :

Coefficients de viscosité à 20° du système (acide formique + métacrésol).

Métacrésol.	Acide formique.	Durée d'écoulement t.	Densité d.	Coefficient, de viscosité η.
100	0	690	1,034	0,1513
62,7	37,3	186	1,085	0,04280
45,1	54,9	131,5	1,117	0,03129
29,2	70,8	100	1,147	0,02432
14,5	85,5	80	1,178	0,01999
0	100	69	1,216	0,01780

D'après ces mesures, les coefficients de viscosité du système sont inférieurs à ceux calculés par la règle des mélanges, ce qui démontre nettement

la non-existence d'un produit d'addition entre les deux constituants du système.

IV. Le diagramme de fusion du système (acide formique + eau) démontre qu'il n'existe pas d'hydrate de l'acide formique ; ce résultat est d'accord avec l'étude des coefficients de viscosité. De même pour le système (acide acétique + eau), le diagramme de fusion n'indique pas l'existence d'une combinaison moléculaire, tandis que le diagramme des coefficients de viscosité démontre l'existence d'une combinaison moléculaire

$$(CH^3COOH.H^2O).$$

Nous devons admettre que cette combinaison ne peut pas exister à l'état solide.

Cette comparaison des diagrammes de fusion avec ceux de la viscosité démontre, en outre, que l'étude des courbes de fusion n'est pas capable dans tous les cas de montrer les forces mutuelles qui s'exercent entre les constituants d'un mélange binaire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sulfate de baryum colloïdal.* Note de M. A. Recoura, présentée par M. A. Haller.

Le sulfate de baryum n'a pas encore été obtenu, à ma connaissance, à l'état colloïdal, si ce n'est dans une circonstance très particulière et sous une forme extrêmement instable (Buchner, *Chem. Zeit.*, 1893). J'ai réussi à obtenir des solutions colloïdales de sulfate de baryum relativement très stables. Le procédé que j'ai employé consiste à provoquer la formation du sulfate de baryum, par double décomposition, au sein de la glycérine pure. On peut ensuite étendre la liqueur glycérique d'une grande quantité d'eau sans provoquer la précipitation du sulfate. Comme la glycérine peut dissoudre beaucoup de composés inorganiques, on a le choix entre de nombreuses réactions pour préparer la solution colloïdale.

Je vais d'abord décrire un procédé qui donne une solution colloïdale de sulfate de baryum *exempte de tout électrolyte* et qui permet par conséquent d'en étudier les propriétés dans les meilleures conditions.

Ce procédé consiste à neutraliser une solution d'acide sulfurique dans la glycérine pure par l'éthylate de baryum. J'employais une solution renfermant 1^{mol} d'acide sulfurique dans 6^l de glycérine. Dans cette solution, colorée avec du tournesol, je versais goutte à goutte, à l'aide d'une burette, une solution titrée d'éthylate de baryum dans l'alcool absolu. Le virage du tournesol concordait bien avec le titre des solutions. On

obtient ainsi une liqueur limpide et qui reste limpide pendant très longtemps. C'est une solution de sulfate de baryum dans la glycérine.

Il était surtout intéressant d'étudier la solution dans l'eau. Dans ce but, j'étendais la solution glycérique de 10^{vol} d'eau et j'obtenais ainsi une solution colloïdale de sulfate de baryum dans l'eau contenant 1^{mol} de sulfate dans 60^{l}, et ne renfermant comme matières étrangères que 10 pour 100 de glycérine et 2 pour 100 d'alcool. Tous les essais que je vais décrire ont été faits dans ces conditions de concentration.

L'addition de 10^{vol} d'eau à la solution colloïdale glycérique ne détermine pas la précipitation du sulfate de baryum, pourvu que la neutralisation de l'acide sulfurique ait été complète. La liqueur reste limpide pendant au moins 1 jour, puis elle devient légèrement louche, et au bout de 3 ou 4 jours le sulfate de baryum se dépose sous la forme d'un précipité floconneux. Mais la précipitation est immédiate à l'ébullition.

Action des électrolytes sur la solution colloïdale. — J'ai étudié l'action de la plupart des sels solubles des métaux (sauf des métaux rares), des acides et des bases usuels. A la solution colloïdale j'ajoutais la quantité équivalente de l'électrolyte en solution décinormale. Tous les sels métalliques, dans ces conditions, déterminent la précipitation du sulfate de baryum, *à l'exception des sels de baryum* et du chlorure mercurique qui sont sans action. Je reviendrai plus loin sur le cas des sels de baryum, qui est très intéressant. La précipitation déterminée par les sels est généralement immédiate; pour quelques sels elle est progressive.

Les acides libres *polybasiques* donnent un précipité immédiat, l'acide borique excepté; les acides monobasiques, un précipité progressif qui ne commence qu'au bout de quelques heures. L'acide acétique est sans action.

Les bases solubles donnent un précipité qui est immédiat pour les alcalis et progressif pour la baryte et l'ammoniaque.

Action conservatrice des sels de baryum. — J'ai dit que les dissolutions des sels de baryum ajoutées à la solution colloïdale du sulfate ne déterminent pas sa précipitation, comme le font les autres sels métalliques. Mais, bien plus, *la présence des sels de baryum dans la liqueur colloïdale augmente considérablement sa stabilité*. C'est ainsi que, tandis que la solution colloïdale pure dépose spontanément le sulfate de baryum au bout de 3 ou 4 jours, la même dissolution additionnée de 2^{mol} de chlorure ou d'azotate de baryum, pour 1^{mol} de sulfate, peut être conservée pendant 15 jours ou 1 mois.

Bien plus, *beaucoup des électrolytes qui déterminent la coagulation de la solution pure de sulfate de baryum sont sans action sur elle quand elle renferme des sels de baryum.* Cette augmentation de la stabilité de la solution colloïdale est en outre intéressante en ce qu'elle permet d'établir un classement parmi les électrolytes au point de vue de leur action sur le sulfate de baryum. J'ai étudié l'action sur la solution colloïdale, additionnée de 2^{mol} d'azotate de baryum, de tous les électrolytes que j'avais fait agir antérieurement sur la solution pure, et j'ai trouvé que tous les sels à acides monoba-

siques (chlorures, bromures, iodures, azotates, acétates, chlorates, bromates) sont sans action sur la solution colloïdale consolidée, tandis que les sels à acides polybasiques (sulfates, chromates, carbonates, hyposulfites, ferrocyanures, ferricyanures, oxalates, tartrates) déterminent la précipitation immédiate du sulfate de baryum, même ceux dont les sels de baryum sont solubles dans les conditions de l'expérience (les borates exceptés).

Il résulte donc de là que, de tous les ions, ce sont les ions acides polyvalents qui sont les plus actifs pour déterminer la coagulation du sulfate de baryum. Et ceci est confirmé par le fait suivant : tandis que tous les sels de baryum à acide monobasique que j'ai essayés, chlorure, bromure, iodure, azotate, acétate, chlorate, bromate, perchlorate, se comportent de la même façon, l'hyposulfate et le ferrocyanure de baryum déterminent au contraire la coagulation immédiate du sulfate, même si on les ajoute en très petite quantité.

Solutions colloïdales obtenues par double décomposition entre les sels de baryum et les sulfates métalliques. — La glycérine pouvant dissoudre un grand nombre de substances inorganiques, on peut déterminer la formation de sulfate de baryum colloïdal en utilisant des doubles décompositions variées entre les sels de baryum et les sulfates métalliques ou l'acide sulfurique. Toutes les réactions que j'ai essayées ont donné naissance à des solutions colloïdales, sauf la double décomposition entre l'acide sulfurique et le chlorure de baryum, qui donne un précipité immédiat. Mais, en remplaçant le chlorure par l'acétate, il ne se produit pas de précipité. Souvent la double décomposition se traduit par un changement de couleur. Ainsi, dans le cas du sulfate de cuivre et du chlorure de baryum, on voit apparaître la couleur verte du chlorure. Dans le cas du sulfate de cobalt et du chlorure de baryum, la dissolution glycérique rose de chlorure de cobalt devient bleu intense quand on la chauffe, puis redevient rose par refroidissement, sans perdre sa limpidité. Ces dissolutions glycériques colloïdales, quand on les étend d'eau, sont beaucoup moins stables que la dissolution pure que j'ai étudiée au début, à cause de la présence d'un électrolyte dans la liqueur. On peut leur donner un peu de stabilité en employant le sel de baryum en excès.

L'action de l'éthylate de baryum sur les dissolutions glycériques des sels donne des résultats intéressants que j'étudierai à part.

La méthode que j'ai employée pour obtenir le sulfate de baryum colloïdal est susceptible de généralisation, en raison du grand pouvoir dissolvant de la glycérine et de l'action favorable qu'exerce sa présence sur la formation des corps colloïdaux.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constitution des composés tétraméthyldiaminobenzhydrylméthyléniques. Remplacement de l'oxhydryle de l'hydrol de Michler par des restes alkylméthyléniques.* (Extrait.) Note de M. R. Fosse, présentée par M. A. Haller.

Nos précédentes recherches [1] établissent que les combinaisons que contracte le tétraméthyldiaminobenzhydrol avec les éthers β-cétoniques, les β-dicétones, ne peuvent être considérées, en milieu neutre ou alcalin, comme possédant une constitution en O, due à la tautomérisation du composant méthylénique. Dans la présente Note, nous nous proposons d'examiner les constitutions qui découlent des diverses formes tautomères admises pour l'hydrol. Celles-ci peuvent être rangées dans deux catégories : 1° formes tautomères de l'hydrol coloré par les acides (Victor Meyer, Nietzki, Hantzsch); 2° formes tautomères de l'hydrol incolore, inspirées par la tendance de cet alcool à se conduire comme un aldéhyde ou une cétone (Hugo Weil).

Les composés hydrylméthyléniques étant incolores, en milieu neutre ou alcalin, leur constitution, dans ces conditions définies, ne peut dépendre que des formes tautomères concernant l'hydrol incolore, proposées par Weil. Ce savant a découvert la très remarquable faculté que possède l'hydrol de s'unir à plusieurs réactifs des aldéhydes et des cétones : hydroxylamine, bisulfite de sodium, acide cyanhydrique, ammoniac. Il en a déduit la conclusion que ce corps doit être considéré, non comme un alcool secondaire, mais comme une cétone ou un dérivé hydroxylé, tautomères. Il n'hésite pas à représenter la combinaison de l'hydrol et de l'hydroxylamine par la formule d'une oxime [2].

En vertu de cette hypothèse, nos composés hydrylméthyléniques résulteraient du remplacement de 1^{at} d'oxygène par un reste bivalent $=C\langle{X \atop Y}$, comme les produits de condensation des aldéhydes et des molécules méthyléniques, étudiés par Schmidt, Claisen, Claisen et ses élèves, Knœvenagel, Knœvenagel et ses élèves, A. Haller, Fiquet, etc.

Si l'hydrol se comportait comme une cétone, la seule combinaison qu'il

---

(1) R. Fosse, *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 1039.

(2) H. Weil, *Bull. de la Soc. chim. allemande*, t. XXVII, p. 1403.

pût produire avec un dérivé méthylénique monosubstitué découlerait de la condensation de 1^{mol} de cette cétone avec 2^{mol} alkylméthyléniques.

Cette conséquence de l'hypothèse de Weil n'est pas conforme aux résultats de nos expériences. En effet, l'hydrol s'unit à une seule molécule de *méthylacétylacetate de méthyle* et de *méthylacétylacétone* en donnant de nouveaux composés hydrylmonoalkylméthyléniques répondant à la formule

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH-\underset{\displaystyle Y}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-R.$$

Pour concilier la constitution cétonique de l'hydrol avec l'existence de ces dérivés, il faudrait admettre les trois nouvelles hypothèses suivantes (¹) : 1° formation d'un produit d'addition entre la cétone tautomère de l'hydrol et la molécule alkylméthylénique ; 2° formation d'un produit de déshydratation intermédiaire instable ; 3° tautomérisation de celui-ci.

Ces hypothèses, créées pour défendre une hypothèse intéressante, ne reposent sur aucun fait expérimental. Nous ne ferons donc pas dériver nos bases hydrylméthyléniques de la forme tautomère cétonique de l'hydrol. Nous conserverons pour les représenter, en milieu *neutre* ou *alcalin*, la formule générale de constitution précédemment donnée.

Les deux composés tétraméthyldiaminobenzyhydrylalkylméthyléniques que nous avons préparés résultent de l'égalité

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH-\boxed{OH+H}-\underset{\displaystyle Y}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-R$$

$$=H^2O+[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH-\underset{\displaystyle Y}{\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-R.$$

Ils se dissolvent dans l'acide acétique à froid en produisant une solution incolore, devenant bleu intense à chaud. Ils brisent très aisément leur molécule. En milieu acétique, en présence de diméthylaniline, ils donnent naissance au composant méthylénique et à la leucobase du violet cristallisé. Le *tétraméthyldiaminobenzhydrylméthylacétylacétate de méthyle se scinde,*

(¹) Semblables à celles qui ont été proposées par Weil pour expliquer la formation d'hydrylsulfite de sodium $[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH-SO^3Na$ par l'action de SO^3NaH sur l'hydrol.

même au contact de la semicarbazide, en méthylacétylacétate de méthyle et *tétraméthyldiaminobenzhydrylsemicarbazide*

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2.CH.NH.NH.CONH^2.$$

Cette nouvelle substance, chauffée très lentement, fond, avec décomposition, en tube étroit de 185° à 187°. Nous l'avons reproduite à partir de l'hydrol et de la semicarbazide. Malgré leur très grande aptitude à rompre leur molécule, ces corps ne peuvent être considérés comme ayant, en milieu *neutre* ou *alcalin*, une constitution en O. Le *tétraméthyldiaminobenzhydrylméthylacétylacétate de méthyle*

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH - C\begin{cases} CH^3 \\ CO^2CH^3 \\ CO.CH^3 \end{cases}$$

fond sur Hg à 113°-114°. Sous l'influence de la potasse alcoolique concentrée, il subit à la fois la rupture acide et la rupture cétonique en produisant : 1° L'*acide tétraméthyldiaminobenzhydryl-α-propionique*

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CO^2H.$$

Ce nouvel acide fond avec décomposition à des températures variables avec la durée du chauffage. En tube étroit, il commence à suinter vers 170°; il est complètement fondu à 190°. Projeté sur le bain de Hg chaud, sa fusion-décomposition s'opère de 195° à 198°. Son *éther éthylique*

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CO^2C^2H^5$$

fond en tube étroit à 103°-104°. 2° La *tétraméthyldiaminobenzhydrylbutanone*

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - CO - CH^3.$$

Cette nouvelle cétone fond sur le bain de Hg à 144°-145°. Sa *semicarbazone*

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} = N.NH.CO.NH^2,$$

chauffée en tube étroit, commence à suinter vers 200°; elle fond, avec décomposition, en un liquide coloré de 215° à 226°. 3° De l'alcool méthylique, de l'acide acétique, de l'acide carbonique. La formation de ces corps découle normalement du tétraméthyldiaminobenzhydryl-C-méthylacétylacétate de

méthyle

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}\begin{smallmatrix}\diagup CO\,CH^3\\ \diagdown CO^2.CH^3\end{smallmatrix}+2KOH$$

$$=CH^3CO^2K+CH^3OH+[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH-\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}-CO^2K,$$

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}\begin{smallmatrix}\diagup CO.CH^3\\ \diagdown CO^2.CH^3\end{smallmatrix}+H^2O$$

$$=CH^3OH+CO^2+[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH-\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}-CO-CH^3.$$

Ces transformations sont incompatibles avec une formule en O, à moins de supposer la tautomérisation du dérivé O en dérivé C.

La *tétraméthyldiaminobenzhydrylméthylacétylacétone*

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^2CH-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}\begin{smallmatrix}\diagup CO-CH^3\\ \diagdown CO-CH^3\end{smallmatrix}$$

fond en tube étroit de 140° à 143° n. c. La potasse alcoolique la transforme en *tétraméthyldiaminobenzhydrylbutanone*. Cette dégradation découle clairement d'une formule en C.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des alcalis sur les acides mono- et diméthylarsiniques et sur leurs dérivés iodo-substitués*. Note de **M. Auger**, présentée par M. A. Haller.

On sait que, lorsqu'on traite par la soude fondante un acétate alcalin, celui-ci se décompose en méthane et carbonate :

$$CH^3.CO^2Na+NaOH=Na^2CO^3+CH^4.$$

On peut observer une réaction absolument analogue avec le méthylarsinate de sodium.

Si l'on chauffe ce sel avec un excès de soude, il se décompose quantitativement, à 250°-280°,

$$CH^3.AsO^3Na^2+NaOH=CH^4+AsO^4Na^3.$$

La même réaction se produit si l'on emploie le cacodylate de sodium. Elle a lieu en deux phases :

1° Vers 180° il y a mise en liberté d'une molécule de méthane avec formation de méthylarsinate disodique suivant :

$$(CH^3)^2AsO^2Na + NaOH = CH^4 + CH^3AsO^3Na^2.$$

2° En élevant la température à 260°, la seconde réaction, indiquée plus haut, se produit en donnant naissance à une seconde molécule de méthane. Les deux temps de décomposition sont absolument distincts; on peut, après la première réaction, terminée à 180°, isoler sans grande difficulté le méthylarsinate. Pour cela, la masse refroidie est dissoute dans l'eau, neutralisée exactement à l'acide nitrique, et soumise à la précipitation fractionnée au moyen du nitrate d'argent. Il se précipite d'abord de l'arséniate, formé en petite quantité; puis, lorsque par addition de nitrate le précipité blanc de méthylarsinate d'argent apparaît, on filtre la solution et l'on effectue la précipitation totale de ce sel avec un excès de liqueur argentique. La pesée du sel d'argent a montré, dans une première opération, qu'il s'était formé 86 pour 100 de méthylarsinate. Un second essai a donné 92 pour 100.

Si nous considérons les dérivés iodés de l'acide acétique, nous voyons que, pour l'acide monoiodacétique, l'atome d'iode est détaché avant le carboxyle, et remplacé par OH. Les renseignements manquent sur la décomposition de l'acide diiodacétique; par contre, l'acide triiodacétique est scindé avec une extrême facilité, par les alcalis, en iodoforme et carbonate alcalin :

$$CI^3CO^2Na + NaOH = CI^3H + CO^3Na^2.$$

Un phénomène analogue se passe avec les acides iodométhylés de l'arsenic. On a pu voir, dans une Note précédente [1], que le diiodométhylarsinate et le tétraiodocacodylate de sodium étaient scindés par les alcalis aqueux, à l'ébullition, en donnant de l'iodure de méthylène :

$$CHI^2AsO^3Na^2 + NaOH = CH^2I^2 + AsO^4Na^3$$

et

$$(CHI^2)^2AsO^2Na + 2NaOH = 2CH^2I^2 + AsO^4Na^3.$$

On voit que, dans ce cas, l'atome d'arsenic est détaché de la molécule plus facilement que les 2^{at} d'iode reliés au carbone. Nous avons maintenant la clef d'un phénomène resté jusqu'ici sans explication : la formation quantitative d'iodure de méthylène par l'action d'une solution bouillante d'arsénite trisodique sur l'iodoforme [2]. J'avais eu l'occasion d'observer [3] que les

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXLV, p. 808.

(2) H. KLINGER, V. v. RICHTER'S *Organ. Chem.*, 10e édit., t. I. p. 230.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XXIII, p. 577.

phosphites et les hypophosphites alcalins, pourtant plus énergiques réducteurs que l'arsénite, ne donnaient lieu, dans ces conditions, à aucune réaction. Il en est de même des hydrosulfites. Il y avait donc une action pour ainsi dire spécifique de l'arsénite sur l'iodoforme. Elle est facilement expliquée maintenant par ce qui précède. Dans un premier temps l'iodoforme s'unit à l'arsénite tribasique en donnant du diiodométhylarsinate :

$$CHI^3 + AsO^3Na^3 = CHI^2AsO^3Na^2 + NaI.$$

Celui-ci, instable dans les conditions de l'expérience, est aussitôt scindé par l'alcali en excès comme on l'a vu plus haut, en donnant l'iodure de méthylène.

Dans un autre ordre d'idées, il est intéressant de noter l'analogie de ces réactions, dans lesquelles il y a détachement du groupe méthyle par hydrogénation, avec celles qui se produisent lorsque de l'hydrogène est relié au groupe fonctionnel acide : avec les formiates on a

$$H - CO^2Na + NaOH = H^2 + CO^3Na^2,$$

avec les hypophosphites et les phosphites, on a, en deux phases,

$$H^2PO^2Na + NaOH = H^2 + HPO^3Na^2$$

et

$$HPO^3Na^2 + NaOH = H^2 + PO^4Na^3.$$

Il est extrêmement probable que les sels de sodium des acides mono- et diméthylphosphiniques subiraient une décomposition analogue.

Préparation de l'iodure de méthylène. — Comme il semble que H. Klinger n'a pas donné les détails de cette préparation, voici comment on peut opérer. On mélange dans un ballon 1^{mol} d'iodoforme avec un fort excès d'arsénite trisodique, obtenu en dissolvant 1^{mol} de As^2O^3 dans 6^{mol} de NaOH à 33 pour 100. On chauffe au bain-marie en entraînant à la vapeur d'eau l'iodure de méthylène au fur et à mesure de sa formation. Après une distillation dans le vide, ce dernier est pur. Rendement : 92 pour 100 de la théorie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la lactone de l'acide dioxy-3-4-butyrique.* Note de M. P. Carré, présentée par M. A. Haller.

La lactone de l'acide dioxy-3-4-butyrique a été signalée, mais non isolée, par Wagner [1]. Ce dernier pense qu'elle se produit facilement par la déshydratation de l'acide dioxy-3-4-butyrique qu'il obtint en oxydant le

---

[1] *D. chem. G.*, t. XXVII, 1894, p. 2438.

butène-1-ol-4. Le butène-1-ol-4 a été préparé avec un rendement très faible (3 à 4 pour 100 environ), en laissant en contact pendant plusieurs mois l'iodure d'allyle avec le trioxyméthylène en présence du zinc.

D'autre part, les travaux d'Hanriot ([1]), de Fittig et Kochs ([2]) montrent que l'action de la chaleur sur l'acide dioxy-3-4-butyrique fournit un produit de condensation analogue à l'acide dilactique.

Les recherches suivantes précisent les conditions de la formation de la lactone dioxy-3-4-butyrique, ainsi que ses propriétés.

J'ai voulu voir tout d'abord si, en modifiant le mode opératoire de Wagner, conformément aux recherches de E. Blaise sur les condensations au zinc, il n'était pas possible d'améliorer le rendement du butène-1-ol-4. Ce dernier se forme encore en quantité assez faible (5 pour 100 environ), mais il se produit, en outre, d'autres composés sur la nature desquels je reviendrai prochainement.

L'acide dioxy-3-4-butyrique se prépare plus facilement, ainsi que l'a indiqué Hanriot, au moyen de la monochlorhydrine de la glycérine et du cyanure de potassium.

On chauffe vers 100° la monochlorhydrine diluée de deux fois son volume d'eau et l'on ajoute par petites portions une quantité équimoléculaire de cyanure de potassium. La réaction terminée, on ajoute à la liqueur un volume égal d'acide chlorhydrique concentré, et on laisse en contact une nuit. On filtre les chlorures de potassium et d'ammonium déposés, on évapore à sec et l'on reprend par l'acétone pour éliminer le reste des chlorures. Après avoir distillé l'acétone, on reprend par l'eau et l'on chauffe au bain-marie avec un léger excès de baryte, de façon à saponifier les éthers chlorhydriques qui ont pu se former. La solution du dioxybutyrate de baryum est ensuite précipitée par l'alcool. Le sel obtenu est mélangé de chlorure de baryum qu'il est difficile d'éliminer complètement par de nouvelles précipitations. On le décompose par l'acide sulfurique, en quantité insuffisante, de façon à ne pas toucher au chlorure de baryum qui peut encore rester. La solution, séparée du sulfate de baryum, est évaporée; le résidu est repris par l'acétone qui dissout seulement l'acide dioxybutyrique.

L'acide dioxy-3-4-butyrique, chauffé dans le vide, perd déjà de l'eau à 100°. A une température plus élevée, il laisse distiller un liquide incolore, tandis qu'il reste une forte proportion (60 à 70 pour 100) de produits indistillables; ces derniers sont vraisemblablement constitués par des produits

---

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, 1879, p. 104.

([2]) *Lieb. Ann. Chem.*, t. CCLXVIII, 1892, p. 16.

de condensation analogues à l'acide dilactique; il est impossible de les purifier.

La partie distillée fournit, à la rectification, deux fractions : l'une distillant à 92°-93° sous 12^{mm} est identique à la *lactone de l'acide oxy-4-crotonique*, déjà obtenue d'autre façon par M. Lespieau (¹); l'autre distillant à 174°-175° sous 12^{mm} est constituée par la *lactone de l'acide dioxy-3-4-butyrique*, ainsi que le montrent son analyse et ses propriétés.

La *lactone de l'acide dioxy-3-4-butyrique*, $CH^2 - CHOH - CH^2 - CO$, (cycle fermé par O entre le premier CH^2 et CO)

est un liquide incolore, soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'acétone. Elle distille dans le vide sans décomposition. Traitée par les alcalis, elle régénère les sels de l'acide dioxy-3-4-butyrique. Son *dérivé benzoylé*, $CH^2 - CH(O - CO - C^6H^5) - CH^2 - CO$, (cycle fermé par O entre le premier CH^2 et CO) obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur la solution pyridique de la lactone, cristallise dans l'alcool en lamelles blanches fusibles à 101°.

Le fait que, sous l'action de la chaleur, l'acide dioxy-3-4-butyrique fournit à la fois les lactones des acides oxy-4-crotonique et dioxy-3-4-butyrique, alors que la lactone de ce dernier acide ne se décompose pas dans les mêmes conditions, indique que l'acide dioxy-3-4-butyrique se déshydrate au moins de deux façons différentes pour donner lieu à la formation d'une liaison éthylénique et d'une chaîne lactonique.

CHIMIE. — *Sur le phosphate double de magnésie et de monométhylamine.* Note de M. **Maurice François**, présentée par M. Le Chatelier.

M. Quantin a basé sur la non-existence de phosphates doubles de magnésie et de méthylamines un procédé de séparation de l'ammoniaque avec la mono-, la di- et la triméthylamine (²). Ce procédé consiste essentiellement à mettre le mélange de l'ammoniaque et des amines en contact avec un excès de phosphate de magnésie récemment précipité ou, ce qui revient au même, avec un excès d'un mélange de phosphate de soude et de sulfate de

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 1051.

(²) Quantin, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 561, et *Annales de Chimie analytique*, 6ᵉ série, 1905, p. 28.

magnésie. L'ammoniaque entrant en combinaison avec le phosphate de magnésie pour former du phosphate ammoniaco-magnésien, insoluble dans les méthylamines, disparaît de la liqueur qui retient les amines. Il n'y a plus qu'à séparer par filtration et à régénérer les bases par distillation.

Pour étudier ce procédé qui m'avait donné des résultats singuliers, j'ai commencé par chercher à établir nettement s'il existe ou non des phosphates doubles de magnésie et de méthylamines.

1° *Monométhylamine* (1). — J'ai fait le mélange suivant :

cm³		g	
100	solution de sulfate de magnésie contenant.............	2,46	$=\frac{1}{100}$ molécule
100	solution de phosphate de soude cristallisé contenant.....	3,58	$=\frac{1}{100}$ »
600	eau		
200	solution de monométhylamine pure contenant..........	0,620	$=\frac{2}{100}$ »

Le mélange des trois premiers liquides est limpide (il ne précipite pas de phosphate monomagnésique, même après plusieurs jours). L'addition de la monométhylamine y fait apparaître un précipité gélatineux qui devient lentement cristallin ; la transformation est complète au bout de 8 jours. Le précipité cristallin pourrait être du phosphate monomagnésique qui a la même apparence au microscope. Pour se faire une opinion à cet égard, on dose la méthylamine dans une portion de l'eau mère filtrée, et l'on constate que $0^g,2975$ de monométhylamine ont disparu, soit sensiblement la moitié de la quantité mise en œuvre. Les cristaux sont alors recueillis sur une plaque perforée et fortement essorés à la trompe. On ne les lave pas et on les dessèche sur l'acide sulfurique. Le rendement est de $1^g,85$.

Après 8 jours de dessiccation, les cristaux sont examinés au microscope; ils ont conservé complètement leur forme et leur transparence. Chauffés avec de la soude exempte d'ammoniaque, ils dégagent abondamment des vapeurs alcalines; ils en donnent également par calcination.

L'analyse de ces cristaux donne les résultats suivants :

	Trouvé.	Théorie pour $PO^4 \begin{cases} Mg \\ AzH^3.CH^3.6H^2O. \end{cases}$
Monométhylamine pour 100........	11,79	11,96
P^2O^5 pour 100....................	27,22	27,41

Il se forme donc un phosphate double de magnésie et de monométhylamine de même type que le phosphate ammoniaco-magnésien.

2° *Diméthylamine*. — J'ai fait le même mélange que ci-dessus en remplaçant les $0^g,62$ de monométhylamine par la quantité équivalente de diméthylamine pure : $0^g,900 = \frac{2}{100}$ molécule.

---

(1) Les amines employées à ces expériences avaient été complètement privées d'ammoniaque par passage sur HgO.

Tout se passe en apparence comme dans le cas de la monométhylamine. A un précipité gélatineux succède un précipité cristallisé ayant les mêmes apparences que le phosphate de magnésie et de monométhylamine. Mais, après 8 jours, un dosage de l'amine dans l'eau mère montre que la diméthylamine mise en œuvre est restée tout entière en solution. Les cristaux obtenus perdent complètement leur transparence pendant la dessiccation sur l'acide sulfurique; ils ne dégagent pas de vapeurs alcalines par ébullition avec la potasse ou par calcination. En un mot, ils ne contiennent pas de diméthylamine.

Il ne se forme donc pas, dans les conditions de l'expérience, de phosphate double de magnésie et de diméthylamine.

3° *Triméthylamine.* — Le même mélange est fait encore en remplaçant les $0^g,62$ de monométhylamine par $1^g,18 = \frac{2}{100}$ molécule de triméthylamine pure. Les résultats sont identiques à ceux qui ont été obtenus pour la diméthylamine. En effet, après le dépôt des cristaux, on trouve dans la solution toute la triméthylamine mise en œuvre; les cristaux s'effleurissent par dessiccation et ne donnent de vapeurs alcalines ni par ébullition avec la potasse, ni par calcination.

Il ne se forme donc pas de phosphate double de magnésie et de triméthylamine dans les conditions de l'expérience.

Ces résultats obtenus, le procédé de M. Quantin a été soumis aux vérifications suivantes. On mélange :

20^{cm^3}	solution de sulfate de magnésie contenant...............	$2^g,46 = \frac{1}{100}$ molécule
20	solution de phosphate de soude contenant..............	$3,58 = \frac{1}{100}$ »
10	solution de monométhylamine pure contenant...........	$0,31 = \frac{1}{100}$ »
10	solution d'ammoniaque pure contenant..................	$0,17 = \frac{1}{100}$ »

Dans le mélange, la quantité de phosphate de magnésie est exactement suffisante pour absorber toute l'ammoniaque en passant à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Après 8 jours, on sépare à la trompe le liquide du précipité cristallin formé qu'on essore bien et qu'on dessèche. On isole par distillation, en présence de la soude, les bases azotées contenues dans le liquide et dans le précipité. On trouve que celles qui proviennent du liquide précipitent par le réactif de Nessler très abondamment en brun foncé, ce qui indique qu'elles sont constituées par de l'ammoniaque presque pure; celles qui proviennent du précipité précipitent abondamment par le réactif de Nessler en jaune pâle, ce qui indique qu'elles sont formées presque exclusivement de monométhylamine, résultat opposé à celui qui est annoncé par M. Quantin et qui s'explique par ce fait que j'ai pu constater, que la monométhylamine déplace l'ammoniaque dans le phosphate ammoniaco-magnésien, comme elle le déplace dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

Si, dans le mélange précédent, on quadruple les quantités de solution de sulfate de magnésie et de phosphate de soude sans faire varier la quantité d'ammoniaque et

de monométhylamine; en un mot, si l'on emploie le phosphate de magnésie en grand excès, l'ammoniaque et la monométhylamine se combinent simultanément au phosphate de magnésie, passant à l'état insoluble, et il ne reste plus en solution que quelques centièmes de la monométhylamine employée.

Conclusions. — Il existe un phosphate double de magnésie et de monométhylamine de formule $PO^4 \langle {}^{Mg}_{AzH^3.CH^3.6H^2O}$; ce composé a été obtenu très nettement cristallisé. Les phosphates correspondants de di- et de triméthylamine ne semblent pas exister. Le procédé de M. Quantin, qui donne des résultats suffisants pour des mélanges de di- et de triméthylamine et d'ammoniaque, ne peut être appliqué à la séparation de l'ammoniaque et de la monométhylamine.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur une modification des propriétés du gluten en présence de l'acide sulfureux.* Note de M. **J. Dugast**, présentée par M. Müntz.

Au mois de novembre dernier, quelques cas de peste furent signalés dans certains ports algériens et l'Administration prescrivit l'application rigoureuse des mesures sanitaires usitées en pareil cas. Tout navire ayant touché un port contaminé était soumis à une fumigation par le gaz sulfureux produit à l'aide de l'appareil Clayton, pour le désinfecter.

C'est alors que des plaintes se produisirent au sujet des farines et des semoules qui se trouvaient à bord des bateaux ainsi fumigés. Dans une requête adressée à M. le Préfet d'Alger, les détenteurs de ces marchandises disaient notamment qu'elles avaient *perdu leur gluten*.

Des doutes étaient permis au sujet de cette assertion, d'autant que des expériences déjà anciennes, effectuées sur diverses denrées alimentaires, avaient montré l'innocuité du procédé. C'est ainsi que je fus amené à examiner des échantillons de farine et de semoule fumigés.

Or, si l'on procède au dosage du gluten dans ces farines et ces semoules, par le procédé habituel, on remarque d'abord qu'il faut bien moins d'eau pour hydrater le gluten et former le pâton; ensuite, on constate que la pâte se laisse facilement déchirer et a perdu son élasticité ; enfin, pendant le lavage, le gluten se colle à la peau des mains et file entre les doigts, de sorte qu'il est impossible de le recueillir.

Des expériences de contrôle, avec témoins, instituées quelques jours

après, avec une farine titrant 10,35 pour 100 de gluten et une semoule titrant 12,0 pour 100, ont donné des résultats semblables.

Sous l'influence du gaz sulfureux, les propriétés physiques du gluten peuvent donc être profondément modifiées et les farines perdre une partie de leurs qualités boulangères.

Le traitement au gaz sulfureux augmente l'acidité des farines (l'acidité d'une farine traitée a été trouvée égale à 0,066 alors qu'elle n'était que de 0,033 dans le témoin) et l'on pouvait penser, *a priori*, que cette différence d'acidité n'était pas sans influencer la manière de se comporter du gluten. Mais si l'on sature cet excès d'acidité (et même la totalité de l'acidité) par le carbonate d'ammoniaque, le dosage du gluten n'est pas davantage possible.

Des essais répétés sur les mêmes échantillons, deux mois après, ont donné des résultats analogues, de sorte que la modification peut être considérée comme définitive.

PHYSIOLOGIE. — *Augmentation de la capacité vitale et du périmètre thoracique chez les enfants.* Note de M. **Marage**, présentée par M. d'Arsonval.

Chaque année, un grand nombre de conscrits sont ajournés ou réformés pour faiblesse de constitution, la cause en est due souvent à un périmètre thoracique insuffisant. Le Tableau suivant donne les résultats de ces dernières années :

Années.	Contingent annuel.	Ajournements.	Réformes totales.	Réformes par faiblesse de constitution.
1902	325 013	42 372	22 045	1111
1903	324 253	62 160	25 432	1653
1904	321 243	55 125	23 205	1715
1905	321 929	56 635	23 784	1784
1906	326 693	25 793	25 667	1760

J'ai pensé qu'il serait utile de développer, dès le jeune âge, la cavité thoracique au moyen de trois exercices très simples que j'ai indiqués dans une Note parue aux *Comptes rendus* le 11 novembre 1907.

Les expériences ont été faites pendant 6 mois à l'école primaire de garçons de la rue Cambon : on a pris pour base l'âge des enfants, on a mesuré au moyen d'un spiromètre la capacité vitale, c'est-à-dire le volume d'air utili-

sable pour la phonation : le périmètre thoracique a été pris au niveau de l'appendice xiphoïde.

Les résultats sont contenus dans le Tableau suivant [1] :

	Taille en centimètres.		Poids en kilogrammes.		Tour de poitrine en centimètres.			Capacité vitale en litres et centilitres.			Nombre
Age.	Début.	6e mois.	Début.	6e mois.	Début.	1er mois.	6e mois.	Début.	1er mois.	6e mois.	des élèves.
6...	115	118	21	20	51	53	57	0,54	0,78	0,85	19
7...	123	125	24	23	52	55	59	0,66	0,80	0,93	14
8...	124	126	25	25	53	56	60	0,79	0,86	1,13	27
9...	130	132	28	28	55	59	63	0,89	1	1,17	29
10...	141	143	32	31	59	62	64	1,20	1,36	1,51	28
11...	138	142	32	33	58	62	66	1,05	1,31	1,70	18
12...	145	149	35	41	59	63	67	1,47	1,67	1,95	22
13...	148	151	40	40	70	74	77	1,93	2,26	2,26	16
14...	147	153	39	43	62	66	74	1,83	1,92	2,15	7

On voit immédiatement que l'accroissement du tour de poitrine a été très rapide pendant le premier mois : c'est un fait que j'avais signalé dans ma Note précédente; il n'est pas rare, après trente séances, de trouver le périmètre thoracique augmenté de 6^{cm} à 7^{cm}.

Les mouvements d'inspiration sont généralement très bien faits, les mouvements d'expiration le sont moins bien; on le constate soit en mesurant la capacité vitale qui n'augmente pas suffisamment, soit en mesurant la diminution du périmètre thoracique dans le passage de l'inspiration à l'expiration profonde; chez les enfants de 6 à 10 ans, cette variation est de 3^{cm} à 4^{cm}; elle est de 4^{cm} à 5^{cm} chez les enfants de 11 à 14 ans.

Les exercices étaient faits chaque jour à la fin de la récréation de 10^{h} et de 4^{h}, il suffisait de 5 minutes chaque fois ; les enfants rentraient donc en classe 5 minutes plus tard.

Les exercices, contrôlés par le directeur, M. Meunier, ont été surveillés avec le plus grand dévouement par les professeurs MM. Mersier, Dimanche, Racinet, Girardot, Clairer et Mme Meunier.

Conclusions. — 1° Les enfants apprennent en quelques minutes à faire ces exercices, et comme leur récréation se trouve augmentée de 5 minutes ils les font avec plaisir;

2° On ne constate plus d'attitudes vicieuses, les enfants se tiennent droits et les omoplates cessent d'être saillantes;

3° L'état sanitaire a été supérieur cette année à celui des années précédentes, il y a eu beaucoup moins de manquants;

---

(1) Le poids et la taille ont été pris avec les vêtements.

4° Le développement est surtout très rapide chez les sujets un peu malingres (14 ans, voir le Tableau);

5° Il est inutile de créer des fonctionnaires nouveaux; les professeurs dirigeront les mouvements et les médecins des écoles contrôleront les résultats;

6° Si dans toutes les écoles de France, les élèves faisaient régulièrement, chaque jour, ces exercices, le nombre des conscrits aptes au service militaire augmenterait dans une notable proportion. A une époque où la natalité diminue, ce résultat n'est pas à dédaigner.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de l'ion zinc sur les milieux microbiens.* Note de M. le Dr **Joseph Mendel**, présentée par M. Lannelongue.

On sait que le chlorure de zinc a été employé de tout temps comme un antiseptique puissant et que notre maître le Professeur Lannelongue l'a préconisé dans le traitement des arthrites tuberculeuses. D'autres savants ou praticiens ont cherché à utiliser les effets du composé chloré du zinc par l'action électrolytique, bien étudiée dans ces derniers temps par Sudenik, Louis Johns, Leduc.

Ayant moi-même obtenu des résultats cliniques favorables par l'introduction électrolytique de l'ion zinc, je me suis proposé d'étudier la question au point de vue expérimental. Je me suis surtout occupé de l'action de cet agent sur la végétation de différents microorganismes.

Voici une première série d'expériences dans un tube de gélose préalablement ensemencée sur toute la surface. J'ai introduit à travers un bouchon deux électrodes : le positif formé d'une lame de zinc de 2^{mm} à 3^{mm} et de 1^{cm} de longueur, le négatif formé d'une lamelle de platine. J'ai fait agir un courant de faible intensité de 1 à 5 milliampères durant quelques minutes. Bientôt on remarque, au point d'application de l'électrode zinc, l'apparition d'une zone d'opacité qui augmente progressivement d'intensité, d'étendue et de profondeur. A la fin de 15 minutes, la zone opaque occupe une surface de 2^{cm} de longueur et de 1^{cm} de largeur. Le tube est mis à l'étuve et, 24 heures après, on constate que le microorganisme se développe abondamment sur toute la surface du milieu, sauf à la région influencée par l'ion zinc. La culture s'arrête brutalement par une ligne de démarcation précise à la limite inférieure et supérieure de la zone opaque.

Dans une seconde série d'expériences parallèles, j'ai fait passer un courant de la façon précédemment décrite dans un tube de gélose *non ensemencée*. Ensuite, j'ensemence toute la surface de ce milieu et je laisse la culture dans l'étuve pendant 24 heures. Je constate également que les microorganismes se développent abondamment partout,

sauf dans la région influencée par l'ion zinc. Il apparaît donc évident que l'action de l'ion zinc rend le milieu impropre à la végétation microbienne.

Dans une dernière série d'expériences, en faisant agir dans les mêmes conditions d'intensité et de tension l'ion zinc sur une culture *bien développée*, on n'arrive pas à détruire la vitalité des microorganismes, car leur ensemencement donne des cultures abondantes. Mais, lorsque sur la même culture et sur la même région on fait une seconde application du courant, on obtient des cultures moins riches et, en agissant une troisième fois, les cultures finissent par devenir stériles. Je dois ajouter que j'ai employé pour mes expériences le *B. subtilis*, *B. prodigiosus*, *St. Aureus*, *B. Anthracis*. Ce dernier a résisté plus que les autres et j'ai dû renouveler plusieurs fois l'application de l'ion zinc pour arriver au même résultat.

L'intensité de l'action de l'ion zinc sur le milieu croît avec le temps, l'intensité du courant et la surface de section de l'électrode. Dans les tubes où nous avons fait plusieurs applications du courant, on constate plusieurs zones superposées nettement distinctes. Il est entendu que le milieu choisi, à savoir la gélose, contient du chlorure de sodium à un taux correspondant sensiblement à la chloruration du sérum sanguin.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Contribution à l'étude de la constitution des matières protéiques. Nouvelle méthode d'hydrolyse à l'acide fluorhydrique.* Note de MM. **L. Hugounenq** et **A. Morel**, présentée par M. Armand Gautier.

L'étude de la constitution des matières protéiques comporte la caractérisation des groupements soudés les uns aux autres dans ces complexes moléculaires. Or, cette caractérisation n'est possible que si les groupements en question sont convenablement libérés et isolés à l'aide de réactions qui ne les altèrent pas.

Trois agents d'hydrolyse ont été proposés jusqu'ici : la baryte, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique.

Une expérience assez longue [1] nous autorise à dire qu'aucun de ces agents n'est satisfaisant, car tous produisent des réactions secondaires tendant à modifier et à détruire les substances séparées par l'hydrolyse.

La baryte a l'inconvénient de détruire l'arginine ainsi que les autres diamines; de plus, elle racémise les acides monoamidés, ce qui en rend

---

[1] Hugounenq et Morel, *Sur la nature véritable des leucéines et glucoprotéines obtenues par P. Schutzenberger dans le dédoublement des matières protéiques* (*Comptes rendus*, 18 juin 1906).

les séparations par cristallisation fractionnée très difficiles; l'acide sulfurique à 30 pour 100 donne de bons résultats dans l'hydrolyse de certaines albumines simples (protamines par exemple), mais il exerce une action destructive bien mise en évidence par la formation d'une quantité considérable d'ammoniaque et de produits goudronneux et humiques. Ainsi dans l'hydrolyse par SO^4H^2 à 30 pour 100 de 1^{kg} de pepsine, poussée jusqu'à disparition de la réaction du biuret, nous avons pu constater qu'un tiers de l'azote était dégagé sous forme ammoniacale. Quant à l'acide chlorhydrique à 25 pour 100, qui est aujourd'hui d'un usage fréquent, il mélanise et goudronne encore plus énergiquement les matières protéiques que ne le fait l'acide sulfurique ; il détruit la tyrosine et oxyde les bases puriques, en même temps que plusieurs autres constituants.

Nous avons eu l'idée de recourir à un acide dont les propriétés hydrolysantes sont des plus énergiques à la température du bain-marie et dont la stabilité permet de prévoir qu'à 100° il ne doit pas altérer par oxydation les constituants mis en liberté : l'acide fluorhydrique nous a paru réunir ces deux conditions. Nous avons fait agir sur diverses matières protéiques, gélatine, ovalbumine, pepsine extractive du codex (gracieusement mise à notre disposition par la maison Byla, de Gentilly), de l'acide fluorhydrique à 50 pour 100, qu'on peut se procurer à bas prix dans l'industrie et qu'on a étendu au préalable de $1^{vol},5$ d'eau. La chauffe effectuée dans une marmite en plomb, munie d'un réfrigérant ascendant en même métal et placée sur un bain-marie bouillant, a duré un temps variant entre 48 et 100 heures, suivant la résistance de la matière à attaquer. Le succès a justifié nos prévisions et nous n'hésitons pas à déclarer cet agent d'hydrolyse comme bien supérieur à ceux dont nous venons de signaler les inconvénients. En effet, l'hydrolyse à l'acide fluorhydrique à 20 ou 25 pour 100, à la température du bain-marie, présente les avantages suivants :

1° Elle est aussi complète que possible, car on obtient toujours en prolongeant convenablement la chauffe, la disparition de la réaction du biuret et l'absence de tout polypeptide précipitant par le réactif iodoioduré, en donnant un précipité floconneux avec le réactif phosphotungstique sulfurique;

2° Elle ne s'accompagne d'aucun dégagement d'ammoniaque, ni d'aucune mélanisation ;

3° Elle permet une élimination complète et simple de l'agent d'hydrolyse qui, saturé par la chaux (la réaction devant toujours être maintenue légèrement acide), donne un précipité de $CaFl^2$ facile à laver et à priver de toute matière organique;

4° Elle ne détruit aucun des acides monoamidés qui se forment et elle permet d'obtenir, après élimination des substances précipitables par le réactif phosphotungstique

sulfurique, la tyrosine et les corps leuciques (alanine, valine, leucine, phénylalanine), ainsi que la majeure partie du glycocolle (dans le cas de la gélatine), parfaitement cristallisés et blancs après une deuxième cristallisation dans l'eau. Les rendements en acides monoamidés sont ainsi supérieurs à ceux que donnent les autres agents d'hydrolyse;

5° Les portions provenant du précipité phosphotungstique formé dans les produits de l'hydrolyse fluorhydrique se prêtent très bien à la séparation sous formes de composés argentiques, insolubles en milieu acide, des bases puriques qui se rencontrent dans les nucléoprotéides. Ces bases puriques sont si peu altérées que, dans l'étude de la pepsine, nous avons obtenu de très bons rendements en adénine et en guanine, accompagnées seulement d'une trace ($0^{g},03$) de xanthine, tandis que l'hydrolyse sulfurique effectuée sur la même matière avait oxydé en xanthine ou détruit la majeure partie de ces composés;

6° Notre méthode permet d'obtenir les acides diamidés dans un grand état de pureté et débarrassés des matières visqueuses ou goudronneuses qui les engluent et en rendent l'extraction difficile dans les autres techniques. Nous avons dès lors pu extraire, à côté des acides diamidés déjà connus, de nouveaux dérivés très bien cristallisés sur lesquels nous reviendrons dans un prochain Mémoire;

7° L'acide fluorhydrique respecte les hydrates de carbone libérés par l'hydrolyse, beaucoup mieux que ne le font les acides sulfurique et chlorhydrique.

En résumé, nous conseillons l'emploi de l'acide fluorhydrique à 20 ou 25 pour 100, à la température du bain-marie bouillant, comme agent d'hydrolyse des matières protéiques, car il permet une hydrolyse complète et non destructive des constituants qu'il a libérés.

BOTANIQUE. — *Recherches sur les hybrides d'Orges.* Note (1) de M. L. Blaringhem, présentée par M. Gaston Bonnier.

Les espèces élémentaires sont, d'après H. de Vries (2), le résultat de mutations progressives, c'est-à-dire de l'acquisition de caractères nouveaux pour la lignée; au contraire, les variétés dérivent de mutations régressives, par la mise en latence de caractères développés dans l'espèce, la latence d'un caractère n'impliquant pas sa disparition totale. Or on admet que, dans la combinaison sexuée de deux plantes de la même espèce, les caractères sont transmis à parts égales par les chromosomes des deux parents. La combi-

(1) Présentée dans la séance du 9 juin 1908.

(2) H. de Vries, *Die Mutationstheorie*, Leipzig, 1901-1903, et *Species and Varieties*, Chicago, 1905.

naison sexuée d'une variété avec l'espèce consiste en la réunion de chromosomes porteurs des caractères visibles de l'espèce et de chromosomes porteurs des caractères latents de la variété; il y a encore accouplement; la fécondité n'est pas limitée et les produits obtenus montrent à la première génération la dominance du caractère de l'espèce et, aux générations suivantes, la dissociation des formes suivant la loi de Mendel. Avec Macfarlane, on nomme ces combinaisons des *croisements bisexuels*. Les croisements d'espèces élémentaires en diffèrent totalement, puiqu'ici les caractères différentiels de l'espèce la plus récente n'ont pas d'analogues, même à l'état latent, dans l'espèce ancienne. Ce sont des *croisements monosexuels* dont les lois sont encore mal connues.

Il en résulte que l'hybridation entre formes affines est un moyen expérimental commode pour l'appréciation de leurs relations de parenté. C'est cette méthode que j'ai appliquée à l'étude des Orges (*Hordeum distichum*) pour divers caractères de classification.

J'ai cherché à déterminer la valeur de particularités, visibles sur les grains de l'Orge, dont la transmission héréditaire est absolue. Leur importance a été reconnue dès 1888 par Th. von Neergaard et utilisée pour le contrôle des semences au Laboratoire de Svalöf (Suède), puis en Bohême, puis en France par la Société d'encouragement de la culture des Orges de brasserie. Je ne parlerai ici que des caractères visibles sur le grains d'une même espèce linnéenne, dont on n'a pas encore fait, à ma connaissance, la combinaison par hybridation. Ces caractères se groupent par couples :

{ A. Axe d'épillet couvert de poils lisses, allongés et brillants,
{ *a*. » cotonneux, enroulés et mats.
{ B. Nervures dorsales latérales portant des dents ou épines,
{ *b*. » lisses, sans traces de tubercules.

Les plantes utilisées pour les croisements ont été soumises à la culture pédigrée depuis 1904 et choisies parmi les plus régulières des 300 lots d'Orges que j'avais à cette époque en culture pour d'autres études. L'hybridation a été faite au printemps de 1906 et a porté sur les combinaisons sexuelles des couples de caractères (A, *a*), (B, *b*) et, en outre, des couples [épi arqué (*nutans*], épi dressé (*erectum*)], [densité d'épi très faible (25), densité très forte (35)], (grains enveloppés, grains nus). Toutes les combinaisons possibles de ces cinq couples de caractères ont été faites en prenant dans chaque cás l'une des plantes, tantôt comme père, tantôt comme mère. Le nombre des grains hybrides sains, récoltés en 1906, fut de 123 qui ont donné, en 1907, 93 plantes fertiles et bien venues.

Dans tous les cas, la dominance du caractère B fut complète. On peut donc regarder l'absence de dents comme un caractère de variété. D'ailleurs, les Escourgeons et les Orges à 6 rangs portent toujours des dents, ainsi que toutes les Orges sauvages que j'ai pu examiner. On est ainsi conduit à admettre la disparition récente des dents sur

certaines variétés cultivées. Au point de vue pratique, la grande majorité des formes portant des dents sont de qualité inférieure pour la brasserie ; les variétés, sans dents, donnent les meilleures sortes.

Les poils allongés et brillants (A) réapparaissent aussi toujours en première génération. Ils dominent les poils courts enroulés en tire-bouchon. Toutefois, la longueur des poils varie selon les individus et, parfois, sur le même épi. Il sera nécessaire d'analyser davantage ce caractère dont l'intensité change d'ailleurs dans quelques formes pures que je cultive depuis plusieurs années.

Quant aux combinaisons (épi *nutans*, épi *erectum*), (épi lâche, épi dense), elles donnent des résultats très variables selon les croisements et selon les individus issus du même croisement. Il serait trop long de citer ici les données numériques qui traduisent ces oscillations. Dans l'ensemble, les épis intermédiaires, mais plutôt lâches, dominent en première génération. Biffen [1] a obtenu des résultats analogues.

Le caractère *grain enveloppé* domine aussi le caractère *grain nu*, mais avec certaines irrégularités comme l'a déjà reconnu Biffen [1]. Mes essais ont porté sur les croisements de *Hordeum distichum* var. *nudum* avec diverses variétés d'Orges indigènes françaises. Sur les hybrides de première génération j'ai observé quelques grains nus disséminés au milieu de grains demi-enveloppés et de grains bien enveloppés. Les variations peuvent être très grandes pour des plantes issues du même croisement. Ainsi la combinaison 0,102 (*H. distich. nutans* α) $\times$ *H. distich. nudum* est représentée par 2 plantes dont l'une donne 172 grains enveloppés, 16 demi-nus et 0 nu, et l'autre donne 92 grains enveloppés, 57 grains demi-nus et 36 complètement nus.

Enfin, dans ce dernier croisement, il est apparu un caractère très net, la *fragilité du rachis de l'épi,* qui n'existe ni sur le père ni sur la mère et qu'on ne connaît que dans l'*Hordeum spontaneum* où chaque épillet fertile se détache à maturité avec la portion de rachis qui le porte. Ce même caractère est apparu dans un croisement fait par Biffen de *H. distichum nutans* $\times$ *H. Himalayense* (épi à 6 rangs). D'autre part *H. spontaneum,* originaire de Perse, est regardée par beaucoup d'auteurs comme l'ancêtre sauvage de l'Orge cultivée. Ce phénomène très rare est analogue au cas signalé par Bateson de l'apparition de la couleur rouge sur l'hybride de deux Pois de senteur (*Lathyrus odoratus*) à fleurs blanches. Il est intéressant de remarquer que la couleur rouge et la fragilité du rachis sont des caractères propres aux espèces sauvages des deux genres.

Ainsi l'hybridation des formes affines de *H. distichum* a permis de mettre en évidence : 1° la dérivation de variétés par la mise en latence d'un caractère (nervures dorsales sans dents) ; 2° la réapparition d'un caractère propre aux espèces sauvages d'Orges à la suite du mélange sexuel de deux variétés cultivées qui ne le présentent pas et dont les ancêtres l'ont perdu depuis des siècles peut-être.

---

(1) R.-H. Biffen, *The hybridisation of Barleys* (*Journal of Agricult. Science*, 1907, vol. II, p. 183).

ZOOLOGIE APPLIQUÉE. — *Sur le planement des Oiseaux*. Note ([1]) de M. **P. Amans**, transmise par M. Alfred Giard.

La Communication du 13 avril de M. Marcel Deprez sur le planement des Oiseaux ne renferme aucune explication nouvelle de ce phénomène. On sait depuis longtemps que l'atmosphère présente des courants ascendants, que l'aile est concave sur sa face inférieure et a une section de profil à courbure ovoïdale, et, d'autre part, que la résistance aérienne sur une telle surface peut donner une composante propulsive plus grande que sur une surface plane. Voici un court résumé des données bibliographiques relatives à cette question :

Amans, *Théorèmes des dièdres* (*Comptes rendus,* 1883).

Goupil, *Analogies du vol à la voile et de la navigation à voile,* 1884.

« Il suffit d'un vol ascendant de 3° pour obtenir le planement sur place, les ailes étendues » (Lilienthal, *Der Vogelflug,* 1889).

Amans, *Sur la composante propulsive dans les Zooptères* (*Ass. fr. avanc. Sc., Congrès de Marseille,* 1891).

— *Aéroplanes et Aérocaves* (*Revue gén. des Sciences,* 1892).

— *Sur la physiologie du vol d'après Léonard de Vinci* (in *Revue scient.,* 1892).

Amans, *Étude des courants ascendants, par Léonard de Vinci. Rôle des formes animales dans la navigation aérienne et aquatique* (in *Bulletin scient. de la France et de la Belgique,* de Giard, 1906).

— *Sur les progrès récents de l'aviation* (in *Revue des Idées,* 1906).

Bertelli, *Ricerche d'aeronautica,* 1903.

Celui-ci se sert, comme M. Deprez, d'un courant dirigé sur une surface mobile.

Malgré ces nombreuses citations, tout n'est pas dit sur le planement sur place avec ailes immobiles. L'appareil de M. Deprez pourrait servir à étudier la composante propulsive sur une surface ondulée, ou simplement sur une surface tordue dans le genre de celles décrites dans *Géométrie comparée des ailes rigides* (Amans, *Congrès Ass. fr. avanc. Sc.,* Ajaccio, 1901).

([1]) Présentée dans la séance du 9 juin 1908.

AÉRONAUTIQUE. — *Réponse* [1] *de M.* **Marcel Deprez** *à la Note présentée par M.* Amans *dans la séance du* 25 *mai* 1908.

La longue nomenclature bibliographique qui figure dans cette Note et qui, d'ailleurs, la constitue presque exclusivement, prouve simplement que j'avais raison de dire dans ma Communication que le planement des oiseaux avait excité de tout temps l'étonnement et la sagacité des mécaniciens et des physiciens et avait donné lieu à de très nombreuses controverses.

Mais, si M. Amans a voulu établir ses droits ou ceux d'autres auteurs à la priorité de la découverte du théorème qui fait l'objet principal de ma Communication, il est nécessaire qu'il formule sa réclamation en termes suffisamment précis et explicites pour que je puisse lui répondre, ce qu'il m'est impossible de faire en présence de la forme vague et imprécise de sa Note.

Je crois utile de rappeler à ce sujet que depuis plus d'un mois *j'ai réussi à réaliser le planement stationnaire d'un corps entièrement libre dans l'espace* (voir ma Communication du 18 mai dernier) à l'aide d'un courant d'air incliné produit par un ventilateur.

Je pourrai répéter cette expérience devant les Membres de l'Académie qui désireraient en être témoins.

A 4 heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 9 juin 1908.

Ministère de l'Instruction publique. *Caisse des recherches scientifiques,* année 1907 : *Rapport annuel adressé au Président de la République française,* par M. Paul Dislère. 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Darboux.)

---

[1] Reçue dans la séance du 25 mai 1908.

Glossaire allemand-français des termes d'Anatomie et de Zoologie, par RAPHAEL BLANCHARD. Paris, Asselin et Houzeau, 1908; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Edmond Perrier.)

Jaugeage pratique des fûts ou tonneaux suivi de la description de leur forme géométrique, par H.-F. FRANÇOIS. S. l. n. d.; 1 fasc. in-8°.

Lettre relative à la conservation des bibliothèques publiques et privées, des archives et des musées, par CHRISTOPHE-CAMILLE VENTRE. Marseille, 1908; 1 fasc. in-8°.

Le Médecin de campagne, organe spécial des praticiens de campagne; 1re année, n° 1, 1er juin 1908. Largentière (Ardèche); 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société géologique de France; t. XXXII, n° 1-6. Paris, 1907; 4 fasc. in-8°.

Rapport sur les Moluques. Reconnaissances géologiques dans la partie orientale de l'archipel des Indes orientales néerlandaises, par R.-D.-M. VERBEEK. Texte et Atlas. (Édition française des *Iaarboek van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-Indie,* t. XXXVII, 1908, partie scientifique.) Batavia, Imprimerie de l'État, 1908; 1 vol. in-8° et 1 fasc. in-f°.

Les études zoologiques dans la République Argentine, par ANGEL GALLARDO. Buenos-Ayres, 1907; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

M. CHARLES FRAIPONT adresse en hommage les cinq Opuscules suivants :

Sur l'origine d'un cailloutis très fin interstratifié dans les sables (Om) *des environs de Sprimont. — Sur un affleurement fossilifère du Houiller à proximité de la faille eifélienne à Angleur. — Notes sur quelques fossiles du Calcaire carbonifère. — Description d'un nouveau* Pteraspis *du Gedinnien belge et Note sur un remarquable bouclier ventral de* Pteraspis Crouchi (*Lank*) *des Schistes taunusiens. — Les sablières du Sart-Tilman-lez-Liége.* Liége, H. Vaillant-Carmanne, 1908; 5 fasc. in-8°.

ERRATA.

(Séance du 25 mai 1908.)

Note de M. *Fleig,* Action comparée de l'eau salée simple et des sérums artificiels à minéralisation complexe sur le sang et la circulation :

Page 1109, ligne 2, *au lieu de* 8 ou 9 pour 100, *lisez* 8 ou 9 pour 1000.
Page 1110, ligne 8, *au lieu de* vaso-constrictives, *lisez* vaso-constrictines.